HAL
open science

Étude des Matériaux carbonés utilisés comme réducteurs pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique

Fernando Lucas Goncalves E Oliveira

To cite this version:

Fernando Lucas Goncalves E Oliveira. Étude des Matériaux carbonés utilisés comme réducteurs pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique. Autre. Ecole Centrale Paris, 2010. Français. NNT : 2010ECAP0008 . tel-00501498

HAL Id: tel-00501498

https://theses.hal.science/tel-00501498v1

Submitted on 12 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE CENTRALE DES ARTS
ET MANUFACTURES
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »

THÈSE

présentée par

Fernando Oliveira

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux

SUJET :

Étude des matériaux carbonés utilisés comme réducteurs pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique

Soutenue le 29 avril 2010, devant un jury composé de :

M. G. FURDIN	Rapporteur
M. J-N. ROUZAUD	Rapporteur
M. R. GRUBER	Examinateur
M. D. STOCKER	Examinateur
M. J-B. GUILLOT	Directeur de thèse
M. V. ZYMLA	Co-directeur de thèse

2010-08

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux. J'exprime toute ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Jean-Bernard Guillot, qui a assuré la direction de la thèse, m'a accueilli dans son laboratoire et m'a donné des conseils fondamentaux pour la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Victor Zymla, pour m'avoir accepté comme son élève, condition qui m'a donné la possibilité de réaliser cette thèse. Il m'a guidé tout au long du chemin et a toujours été disponible quand j'en ai eu besoin. Son encadrement a été essentiel pour ma formation et pour la réalisation de ce travail. Il m'a fait bénéficier de toute sa compétence dans le domaine des matériaux carbonés et a réveillé en moi toute ma passion pour ce sujet.

Je tiens à remercier également la société VALE S. A. et ses ingénieurs, pour le financement de la thèse et pour le soutien technique, en particulier les ingénieurs M. Nelson Jannotti, M. Christiano Lobo, M. Geraldo Lima, Directeur de l'usine Vale Manganèse France, M. Damien Stocker, Directeur d'Exploitation, M. Jean-François Houdaer et M. Cristiano Brito.

Je tiens à remercier également Monsieur Fernando Gabriel da Silva Araújo, qui m'a fait confiance et m'a proposé de m'engager dans ce projet. Que Monsieur João Pais soit ici remercié pour avoir conçu l'idée de cette entreprise et pour avoir accepté de nous la confier.

Je suis vivement reconnaissant à Madame Nathalie Ruscassier et Monsieur Arnaud Buch, pour toute l'aide qu'ils m'ont donné. Leur soutien m'a permis de lever la tête quand les difficultés se faisaient lourdes. Je remercie ensuite Monsieur Jean Trubuil, Madame Annie Boemare, Madame Corinne Roussel et Madame Sandra Julien-Anchier, pour leur aide et leur gentillesse.

Je remercie vivement Messieurs Jean-Noël Rouzaud et Guy Furdin, qui ont accepté de rapporter cette thèse. Je tiens à remercier également Monsieur René Gruber et Monsieur Damien Stocker, qui ont accepté de participer au jury.

Je suis aussi reconnaissant à Madame Marie-Laurence Giorgi, Madame Anna Zymla, Monsieur Hervé Duval, Monsieur Michel Jérôme et Monsieur le Professeur Arsène Isambert pour leur profonde gentillesse.

Je remercie également, pour leur collaboration amicale, tous mes collègues du LGPM, notamment, Céline, Monika, Amélie, Mourad, Cyril, Lucie, Lenka, Caroline, Frédéric, Mustafa, Jules, Barbara, Arun, Si, Carole, Émilie et Jamila.

Résumé

Notre travail est consacré à l'étude des matériaux carbonés utilisés comme réducteurs pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique à arc immergé. Le choix du réducteur est important pour l'optimisation du procédé métallurgique et sa réactivité au CO_2 est le paramètre le plus important utilisé par les producteurs de ferroalliages pour évaluer sa qualité. Les objectifs de notre travail sont :

— d'établir les critères de sélection du coke métallurgique ou réducteur de remplacement, utilisés pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique, en utilisant la réactivité au CO_2 comme le principal paramètre pour évaluer sa qualité ;

— d'un point de vue plus fondamental, apporter une meilleure compréhension des réactions du carbone dans le réacteur industriel.

Pour cela, nous étudions la réaction de Boudouard à trois échelles successives : à l'échelle de la réaction chimique intrinsèque, à l'échelle d'un morceau et à l'échelle d'un lit de coke. Nous avons étudié différents types de matériaux carbonés, représentatifs de la gamme des réducteurs couramment utilisés pour la production des alliages de manganèse par électrométallurgie. Nous avons montré que cette large gamme impose des différences considérables entre les caractéristiques des réducteurs, notamment entre leur réactivité au CO_2, exprimée à la fois par leur vitesse initiale de gazéification ($X \leq 30\,\%$) à une température donnée et par l'indice de réactivité commercial, déterminé par le test standard *CRI/CSR*.

En ce qui concerne la cinétique de gazéification d'un morceau de coke, nous avons montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood exprime bien la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard. Les constantes cinétiques (k_1, k_2 et k_3) sont spécifiques à chaque type de réducteur et doivent être déterminées expérimentalement. Les résultats expérimentaux ont été interprétés à l'aide d'un modèle numérique qui utilise une forme adaptée pour l'efficacité de la gazéification. Les calculs ont montré que la gazéification des échantillons s'est déroulée en régime chimique.

Nous avons trouvé une bonne corrélation entre les vitesses initiales de gazéification des lits granulaires et celles mesurées sur les morceaux individuels, pour un gaz consistant en CO_2 pur à l'entrée du réacteur. La différence entre ces deux vitesses augmente avec la réactivité du réducteur. Cette différence est due principalement au gradient de concentration qui se développe tout au long du lit de coke et à la taille de grain, qui impose une résistance à la diffusion interne du gaz réactif.

Les résultats des simulations numériques de la gazéification d'un morceau et d'un lit de coke nous permettent de déterminer le régime de gazéification du réducteur dans le four

électrique. La résistance cinétique prépondérante à la gazéification du coke dans ce réacteur, qui détermine la vitesse globale de réaction, est due probablement à la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard. Donc, un indice de réactivité basé sur la vitesse initiale de gazéification du réducteur, mesurée en régime chimique, semble être adapté à l'évaluation de la qualité du coke de four électrique. Cette évaluation peut être compléter par l'analyse microtexturale, dont la composition exerce une grande influence sur la réactivité intrinsèque du matériau carboné.

Dans l'optique d'une modélisation globale du four électrique, notre travail fournit des paramètres cinétiques d'une des réactions les plus importantes du procédé : la réaction de Boudouard. L'étude de la réductibilité des oxydes de manganèse pourrait donc être une nouvelle étape vers la construction d'un modèle global du réacteur industriel. Un troisième volet d'expériences utile à la modélisation serait l'étude de l'influence de la nature et du calibre du réducteur sur la résistivité électrique de la charge.

Table des matières

Introduction 1
Chapitre 1. La carbothermie des alliages de manganèse dans le four électrique.....3
1.1. Introduction..... 3
1.2. Description du four électrique de réduction à arc immergé 3
1.3. Bilans globaux de matières et de chaleur 7
1.4. Les rôles du coke métallurgique dans le four électrique..... 8
1.5. Références bibliographiques 18
Chapitre 2. Étude de la cinétique de gazéification d'un morceau de coke.....21
2.1. Introduction.....21
2.2. Bibliographie sur la réactivité du coke métallurgique au gaz carbonique.....23
2.2.1 La réaction de Boudouard.....23
2.2.2. L'influence de la texture sur la réactivité du coke 25
2.2.3. La gazéification d'un morceau de coke 26
2.3. Techniques et appareillages expérimentaux.....29
2.3.1. Analyse immédiate.....29
2.3.2. Porosimétrie au mercure.....29
2.3.3. Analyse microtexturale.....30
2.3.4. Thermogravimétrie (TG).....30
2.4. Réducteurs étudiés.....30
2.4.1. Préparation des échantillons.....31
2.4.1.1. Échantillons pour les mesures de porosité par injection de mercure 31
2.4.1.2. Échantillons pour l'analyse microtexturale.....32
2.4.1.3. Échantillons pour les mesures de vitesse de gazéification 32
2.5. Protocole expérimental pour les mesures de vitesse de gazéification.....33
2.6. Résultats 33
2.6.1. Caractéristiques des réducteurs étudiés. 33
2.6.1.1. Analyse immédiate.....34
2.6.1.2. Porosité et distribution de taille des pores.....34
2.6.1.3. Microtexture 37
2.6.2. Vitesse de gazéification 39
2.6.2.1. Vitesse de gazéification des différents réducteurs étudiés 39
2.6.2.2. Influence de la température sur la vitesse de gazéification des réducteurs 42
2.6.2.3. Influence du débit de gaz sur la vitesse de gazéification des réducteurs.....44

2.6.2.4. Influence de la taille de l'échantillon sur la vitesse de gazéification des réducteurs 44
2.6.2.5. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification des réducteurs 46
2.6.3. Détermination expérimentale des constantes cinétiques.....48
2.7. Discussion 55
2.7.1. Structure poreuse et texture des différents réducteurs.....55
2.7.2. Cinétique de gazéification 56
2.7.3. Comparaison entre les valeurs des constantes cinétiques trouvées dans le présent travail et celles publiées dans la littérature 59
2.7.4. Simulation numérique de la gazéification d'une plaquette de coke par CO_2 61
2.7.4.1. Hypothèses et principes du modèle 61
2.7.4.2. Diffusivité effective 64
2.7.4.3. Exemples numériques.....65
2.7.4.4. Comparaison entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux 67
2.7.4.5. Influence de la porosité et de la tortuosité du coke sur les valeurs de vitesse de gazéification calculées. 67
2.7.4.6. Cas d'une réaction du 1er ordre par rapport à la concentration du gaz réactif...72
2.8. Conclusions 76
2.9. Références bibliographiques 79
Chapitre 3. Étude de la cinétique de gazéification d'un lit de coke.....85
3.1. Introduction.....85
3.2. Rappel bibliographique sur la gazéification d'un lit de coke 85
3.2.1. Le flux gazeux à travers un lit granulaire fixe 86
3.2.2. Transfert de matière dans un lit granulaire fixe 86
3.2.3. Gazéification d'un lit fixe de coke en régime isotherme.....87
3.3. Réducteurs étudiés et appareillage expérimental 88
3.4. Protocole expérimental 90
3.5. Résultats 92
3.5.1. Vitesse de gazéification des lits de coke des différents réducteurs 92
3.5.2. Influence de la taille des grains.....94
3.5.3. Influence de la température 95
3.5.4. Influence de la composition du gaz 96
3.6. Discussion 98
3.6.1. Comparaison entre le lit granulaire et le morceau individuel 98
3.6.2. Simulation numérique de la gazéification d'un lit de coke par CO_2 102
3.6.2.1. Hypothèses du modèle 102

3.6.2.2. Exemples numériques.....104
3.6.2.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux.....105
3.7. Conclusions.....113
3.8. Références bibliographiques 114
Chapitre 4. Les aspects industriels de la réactivité du coke.....117
4.1. Tests industriels de mesure de réactivité au CO_2 du coke métallurgique 117
4.2. La variété des réducteurs utilisés pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique à arc immergé 120
4.2.1. La réactivité du coke utilisé dans le four électrique 120
4.2.1.1. Relation entre CRI et les propriétés intrinsèques du coke.....120
4.2.1.1.1. Microtexture.....121
4.2.1.1.2. Réactivité intrinsèque.....122
4.2.1.1.3. Porosité.....123
4.2.1.2. Influence de la granulométrie sur l'indice de réactivité du coke.....124
4.2.1.3 La réactivité du coke prélevé à la coulée du four électrique 125
4.2.1.3.1. Imprégnation par le laitier liquide.....125
4.2.1.3.2. Réactivité des réducteurs imprégnés 127
4.3. Conclusions.....129
4.4. Références bibliographiques 130
Chapitre 5. Conclusions générales.....133
Annexe 1. Techniques expérimentales.....I
A1.1 La thermogravimétrie (TG) I
A1.1.1 Définition I
A1.1.2. Causes d'erreurs I
A1.2. La porosimétrie au mercure..... III
A1.2.1. Principe de la mesure III
A1.2.2. Procédure expérimentale couramment employée en porosimétrie au mercure. IV
A1.2.3. Causes d'erreurs en porosimétrie au mercure V
A.1.2.4. Le porosimètre au mercure..... VI
A.1.3. L'analyse microtexturale..... VII
A1.4. Références bibliographiques IX
Annexe 2. Difficultés rencontrées lors de la mesure de la réactivité des échantillons très réactifs XI
A2.1. Mesure de la réactivité des semi-cokes produits spécialement pour l'industrie des ferroalliages..... XI
A2.2. Mesure de l'indice de réactivité standard du coke prélevé à la coulée.....XIV
Annexe 3. La relation entre la réactivité du réducteur et sa résistivité électrique. XV

A3.1 Mesure de la résistivité électrique des réducteurs XV
A3.2. Résultats des mesures de résistivité électrique XVI
A3.3. Références bibliographiques XIX
Annexe 4. Hétérogénéité des échantillons..... XXI
A4.1. Mesure de l'indice de réactivité des semi-cokes XXIII

Liste des figures

Figure 1.1. La coulée de ferrosilicomanganèse chez Vale à Ouro Preto, Brésil. 4
Figure 1.2. Les différentes zones autour d'une électrode, rencontrées lors de l'excavation d'un four électrique de réduction à ferromanganèse avec une puissance de 75 MW [3]. 5
Figure 1.3. Schéma qui montre les différentes zones du four électrique à ferromanganèse carburé et les principales réactions chimiques qui y ont lieu. 6
Figure 1.4. Schéma du flux des matières entrant et sortant pour le four électrique à FeMnC. 10
Figure 1.5. Schéma de la représentation graphique du bilan des matières du four électrique et du contour d'équilibre entre phases solides et gaz CO-CO_2 pour une charge de MnO_2 + Fe_2O_3, avec βy_0 moles d'oxygène lié au fer par mole de manganèse métallique produite. 13
Figure 1.6. Représentation graphique du bilan des matières pour la production FeMnC. 14
Figure 1.7. Représentation graphique du bilan de matières pour la production de FeMnC. La courbe pointillée représente une marche idéale. 16
Figure 1.8. Les trois échelles de la gazéification du coke. 17
Figure 2.1. Schéma illustrant les 5 étapes de la gazéification d'un morceau de coke par le CO_2 et les profils de concentration et de température à travers la couche limite externe et à l'intérieur du morceau. 22
Figure 2.2. Le diagramme de Boudouard pour $\left[a_C \big/ \left(p_{CO_2} + p_{CO}\right)\right] = 1$ 23
Figure 2.3. La thermobalance : (a) photo, (b) schéma de l'appareillage. 31
Figure 2.4. Photographie d'une plaquette de coke placée sur le porte-échantillon. 32
Figure 2.5. Distribution de taille des pores pour les réducteurs étudiés. 36
Figure 2.6. Micrographies optiques de la microtexture des cokes : (a) et (b) coke E, (c) et (d) coke H. 37
Figure 2.7. Micrographies optiques de la microtexture des semi-cokes : (a) et (b) semi-coke IC1, (c) et (d) semi-coke MC2. 38
Figure 2.8. Courbes thermogravimétriques typiques, obtenues pendant la gazéification des plaquettes des cokes E et H et du semi-coke IC1 à 1100 ℃ sous CO_2 pur. 39
Figure 2.9. Degré de gazéification des réducteurs en fonction du temps. 40
Figure 2.10. Courbe thermogravimétrique pour la gazéification du coke A. 41
Figure 2.11. Vitesse de gazéification du coke H en CO_2 pur en fonction de la température, pour quatre essais différents sous les mêmes conditions expérimentales. 41
Figure 2.12. Vitesse de gazéification en CO_2 pur en fonction de la température, pour tous les réducteurs étudiés. 43

Figure 2.13. Influence du débit de gaz sur la vitesse de gazéification du semi-coke IC1 à différentes températures.....44
Figure 2.14. Vitesse de gazéification du carbone en fonction de la longueur caractéristique de l'échantillon, pour le coke H et pour le semi-coke IC1.....46
Figure 2.15. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification du coke E à différentes températures.....47
Figure 2.16. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification du coke H à différentes températures.....47
Figure 2.17. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification du semi-coke IC1 à différentes températures. 48
Figure 2.18. $1/r_g$ en fonction de $1/p_{CO2}$ pour la gazéification du coke E en CO_2-N_2.....49
Figure 2.19. $1/r_g$ en fonction de $1/p_{CO2}$ pour la gazéification du coke H en CO_2-N_2. 49
Figure 2.20. $1/r_g$ en fonction de $1/p_{CO2}$ pour la gazéification du semi-coke IC1 en CO_2-N_2. ...50
Figure 2.21. p_{CO_2}/r_g en fonction de p_{CO} pour le coke E.....51
Figure 2.22. p_{CO_2}/r_g en fonction de p_{CO} pour le coke H. 52
Figure 2.23. p_{CO_2}/r_g en fonction de p_{CO} pour le semi-coke IC1.....53
Figure 2.24. Constante k_1 en fonction de la température. 54
Figure 2.25. Constantes k_2 et k_3 en fonction de la température. 55
Figure 2.26. Constante k_1 en fonction de la température. 59
Figure 2.27. Constantes k_2 et k_3 en fonction de la température. 60
Figure 2.28. Schéma du morceau de coke gazéifié par la réaction de Boudouard.....62
Figure 2.29. Profils de la pression partielle de CO_2 dans la plaquette, calculés pour deux épaisseurs différentes, 3 et 6 mm : (a) et (b) coke E, (c) et (d) semi-coke IC1.....66
Figure 2.30. Vitesse de gazéification du coke E en fonction de la composition du gaz et de la température. Les lignes sont calculées et les points sont les résultats obtenus expérimentalement.....68
Figure 2.31. Vitesse de gazéification du coke H en fonction de la composition du gaz et de la température. Les lignes sont calculées et les points sont les résultats obtenus expérimentalement.....69
Figure 2.32. Vitesse de gazéification du semi-coke IC1 en fonction de la composition du gaz et de la température. Les lignes sont calculées et les points sont les résultats obtenus expérimentalement.....70
Figure 2.33. Vitesse de gazéification du coke H en fonction de la longueur caractéristique de l'échantillon. 71

Figure 2.34. Influence de la porosité et de la tortuosité sur la vitesse de gazéification en régime mixte; (a) tortuosité en fonction de la porosité, (b) tortuosité constante, (c) porosité constante.....71
Figure 2.35. Constante *k* en fonction de la température 74
Figure 2.36. Vitesse de gazéification en CO_2 pur fonction de la température.....74
Figure 2.37. Vitesse de gazéification en CO_2 pur d'une plaquette du coke H, avec une épaisseur égale à 6 mm, en fonction de la température. 75
Figure 2.38. Vitesse de gazéification en CO_2 pur d'un cube du coke H, avec une arête égale à 13,5 mm, en fonction de la température. 75
Figure 2.39. Vitesse de gazéification du semi-coke IC1 en fonction de la taille de l'échantillon, pour des morceaux sphériques. 76
Figure 3.1. Schéma d'une tranche infinitésimale d'un réacteur.....88
Figure 3.2. Schéma de l'appareillage expérimental utilisé dans l'étude de la cinétique de gazéification d'un lit de coke : (1) balance, (2) four, (3) réacteur, (4) lit de coke, (5) lit de billes en alumine pour le préchauffage du gaz, (6) thermocouple, (7) entrée des gaz, (8) sortie des gaz, (9) débitmètres massiques et (10) ordinateur.....89
Figure 3.3. Photo de l'appareillage expérimentale utilisé pour étudier la cinétique de gazéification d'un lit de coke : (a) réacteur, (b) balance. 90
Figure 3.4. Courbes de perte de masse de lits granulaires pendant un essai standard. Température et composition du gaz à l'entrée du réacteur : 1100 °C et CO_2 pur.....92
Figure 3.5. Degré de gazéification des lits granulaires en fonction du temps dans les conditions standards.....93
Figure 3.6. Vitesse de gazéification des lits granulaires des différents réducteurs étudiés dans les conditions standards (19,0 – 22,4 mm, 1100 °C et CO_2 pur). 94
Figure 3.7. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la taille moyenne des grains à 1100 °C. 94
Figure 3.8. Courbe de perte de masse obtenue lors d'un essai visant à étudier l'influence de la température sur la vitesse de gazéification du lit de coke. 95
Figure 3.9. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la température, pour les cokes E et H. 96
Figure 3.10. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la composition du gaz soufflé à l'entrée du réacteur. 97
Figure 3.11. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la composition du gaz soufflé à l'entrée du réacteur. 97
Figure 3.12. Corrélation entre les vitesses de gazéification du lit granulaire et du morceau individuel, mesurées à 1100 °C en CO_2 pur. 98

Figure 3.13. Composition du gaz à la sortie du réacteur en fonction de la réactivité du réducteur, pour la gazéification d'une plaquette et d'un lit granulaire. 99
Figure 3.14. Degré de gazéification des morceaux témoins en fonction de la hauteur dans le lit de coke lors d'un essai standard. 100
Figure 3.15. Courbes de distribution de tailles des pores : (a) coke frais et témoin gazéifié à 37 %, (b) couche extérieure et cœur du témoin gazéifié à 37 %. 100
Figure 3.16. Vitesse de gazéification du lit de coke et de la plaquette individuelle en fonction de la température, entre 900 et 1100 °C. Le gaz inj ecté à l'entrée du réacteur est du CO_2 pur. 101
Figure 3.17. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la surface externe des morceaux par unité de masse. 102
Figure 3.18. Profils des pressions partielles de CO_2 et CO et degré de gazéification du solide calculés en fonction de la hauteur et du temps : (a) coke E ; (b) semi-coke IC1. Gaz à l'entrée du réacteur : 100% CO_2 à 5 L/min. 104
Figure 3.19. Comparaison entre les vitesses de gazéification des lits de coke calculées et mesurées, en fonction de la taille moyenne de grains, pour le coke E et H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min. 105
Figure 3.20. Comparaison entre les vitesses de gazéification des lits de coke calculées et mesurées, en fonction de la température, pour le coke E et H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min. 106
Figure 3.21. Comparaison entre les vitesses de gazéification des lits de coke calculées et mesurées, en fonction de la composition du gaz à l'entrée du réacteur, pour le coke E et H. Débit du gaz à l'entrée du réacteur : 5 L/min. 106
Figure 3.22. Degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke A. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min. 107
Figure 3.23. Degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke E. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min. 108
Figure 3.24. Degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min. 108
Figure 3.25. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la hauteur, après 120 min de réaction, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke E. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min. 109
Figure 3.26. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la hauteur, après 120 min de réaction, pour trois tailles de grains différentes, pour le coke H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min. 109
Figure 3.27. Profils thermiques dans le lit de coke lors de sa gazéification, pour le coke E. 111

Figure 3.28. Profils thermiques dans le lit de coke lors de sa gazéification, pour le coke H. 112
Figure 4.1. L'indice CSR en fonction de l'indice CRI. 119
Figure 4.2. La diversité des cokes utilisés pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique, montrée sur une échelle de réactivité. 120
Figure 4.3. Microtextures optiques des réducteurs : (a) et (b) coke A, (c) et (d) semi-coke MC1. 121
Figure 4.4. Relation entre l'indice *CRI* et la vitesse de gazéification des plaquettes. 122
Figure 4.5. *CRI* en fonction de la porosité ouverte du réducteur. 123
Figure 4.6. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la taille des grains. 124
Figure 4.7. Micrographies du coke B et du Semi-coke MC2 prélevés à la coulée : (a) coke frais, (b) coke à la coulée, (c) semi-coke frais, (d) semi-coke à la coulée. 126
Figure 4.8. Vitesse de gazéification par CO_2 pur des cokes et semi-cokes frais et à la coulée, en fonction de la température. 127
Figure 4.9. Résultats d'analyse des cendres par EDS : (a) coke B frais, (b) coke à la coulée, (c) Semi-coke MC2 frais, (d) semi-coke à la coulée. 128
Figure A1.1. Courbe thermogravimétrique typique, pour la gazéification du charbon de bois en CO_2 pur à 1 atm. M.V. signifie "matières volatiles". II
Figure A1.2. Résultats obtenus par porosimétrie au mercure. V
Figure A1.3. Schéma d'un pore type "bouteille d'encre". VI
Figure A1.4. Schémas : (a) porosimètre au mercure ; (b) pénétromètre. VII
Figure A2.1. Courbes de perte de masse obtenues lors des tests de réactivité des semi-cokes industriels. XII
Figure A2.2. Schéma du four *CRI*. XII
Figure A2.3. Profils de température des échantillons et du four au début de la gazéification. XIII
Figure A2.4. Courbes de perte de masse obtenues lors des tests standards *CRI*. XIV
Figure A3.1. Montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité électrique des réducteurs. XVI
Figure A3.2. Différence de potentiel en fonction du courant électrique. XVII
Figure A3.3. Résistivité électrique relative en fonction de la taille moyenne des grains. XVII
Figure A3.4. Vitesse de gazéification de réducteurs en fonction de la résistivité électrique. XVIII
Figure A4.1. Aspects macroscopiques des semi-cokes trouvés dans l'échantillon du coke 1. Colonne de gauche : surface externe ; colonne de droite : section droite. XXIII
Figure A4.2. Courbes de perte de masse obtenues lors des tests standards *CRI/CSR*... XXIV

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Bilan des matières pour l'élaboration d'une tonne de FeMnC. 7
Tableau 1.2. Bilan thermique pour l'élaboration d'une tonne de FeMnC. 8
Tableau 2.1. Les caractéristiques des réducteurs étudiés. 34
Tableau 2.2. Diamètre moyen des pores, leur surface interne totale et le volume total des pores, pour tous les réducteurs étudiés. 36
Tableau 2.3. Valeurs de la vitesse de gazéification du coke H obtenues par quatre essais différents sous les mêmes conditions expérimentales. 42
Tableau 2.4. Valeurs d'énergie d'activation apparente obtenues pour le coke H par quatre essais différents sous les mêmes conditions expérimentales. 42
Tableau 2.5. Valeurs d'énergie d'activation apparente (E_a) de la gazéification du carbone par CO_2 pur pour tous les réducteurs étudiés. 43
Tableau 2.6. Vitesse de gazéification en CO_2 pur à 1100 ℃ pour le coke H et pour le semi-coke IC1, pour différentes tailles d'échantillon. 45
Tableau 2.7. Valeurs des constantes cinétiques k_1, k_2 et k_3 pour les réducteurs étudiés. 54
Tableau 2.8. Facteurs préexponentiels et les énergies d'activation apparentes pour les constantes k_1, k_2 et k_3. 55
Tableau 2.9. Valeurs d'énergie d'activation apparente trouvées dans la littérature. 58
Tableau 2.10. Énergies d'activation apparentes pour les constantes k_1, k_2 et k_3. 60
Tableau 3.1. Conditions expérimentales utilisées dans l'étude de la cinétique gazéification d'un lit de coke. 91
Tableau 3.2. Vitesse de gazéification des lits de coke dans les conditions standard. 93
Tableau 4.1. Tests utilisés pour la mesure de la réactivité du coke. 118
Tableau 4.2. Indices *CRI* et *CSR* pour les réducteurs étudies. 121
Tableau A1.1. Classification des textures optiques sur sections polies des cokes. VIII
Tableau A2.1. Vitesse de gazéification des lits granulaires et la consommation d'énergie. XIII
Tableau A3.1. Résistivité électrique en fonction de la taille des grains. XVI
Tableau A4.1. Caractéristiques des cokes utilisés pour la production de FeMnC. XXII
Tableau. A4.2. Caractéristiques des semi-cokes trouvés dans les mélanges. XXII

Introduction

Notre travail est consacré à l'étude des matériaux carbonés utilisés comme réducteurs pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique à arc immergé. Il s'inscrit dans un programme de recherches plus large, visant à optimiser les procédés de production des ferroalliages par électrométallurgie, financé par la société minière VALE S. A. Il a été réalisé au Laboratoire des Génie des Procédés et Matériaux de l'École Centrale Paris, à Châtenay-Malabry.

VALE produit des alliages de manganèse au Brésil, en France et en Norvège. Dans ses procédés d'élaboration elle emploie comme réducteurs une large gamme de matériaux carbonés. Au cours de dernières années, la société a réussi à diversifier ces matériaux en fonction des ressources et des contraintes locales. Compte tenu de la tension forte sur le marché mondial du coke et des charbons, cette diversification du type de réducteur et des sources d'approvisionnement est de première importance. Des essais industriels sont prévus pour répondre à ces questions, mais VALE cherche également à approfondir sa compréhension du rôle et du comportement des réducteurs dans le four électrique, afin de mieux choisir les critères de leur évaluation et de leur sélection.

Le choix du réducteur est important pour l'optimisation du procédé métallurgique et sa réactivité au CO_2 est le paramètre le plus important utilisé par les producteurs de ferroalliages pour évaluer sa qualité. Le test standard *CRI/CSR* est le plus utilisé pour cela, mais il a été développé pour évaluer la résistance mécanique du coke de haut-fourneau après une gazéification partielle et, jusqu'à présent, nous ne connaissons pas un test spécifique pour mesurer la réactivité du réducteur destiné au four électrique. Donc, les objectifs de notre travail sont :

— d'établir les critères de sélection du coke métallurgique ou réducteur de remplacement, utilisés pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique, en utilisant la réactivité au CO_2 comme le principal paramètre pour évaluer sa qualité ;

— d'un point de vue plus fondamental, apporter une meilleure compréhension des réactions du carbone dans le four électrique.

Notre travail est divisé en 5 chapitres. Dans le chapitre 1 nous présentons la carbothermie des alliages de manganèse et nous décrivons le fonctionnement du four électrique à ferromanganèse carburé à l'aide d'une représentation graphique.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude de la cinétique de gazéification d'un morceau de coke individuel. Nous rappelons les éléments bibliographiques de cinétique des réactions entre un gaz et un solide poreux, appliqués à la gazéification du coke métallurgique. Ensuite nous interprétons les résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle numérique.

Dans le chapitre 3 nous appliquons les informations obtenues pour un morceau individuel dans l'analyse d'un système réactionnel composé d'un ensemble de particules dans un flux gazeux. L'objectif est de se rapprocher de la situation industrielle en étudiant la cinétique de gazéification d'un lit fixe de coke par un modèle numérique, qui utilise comme données des grandeurs facilement mesurées, comme les constantes cinétiques et la porosité du solide.

Dans le chapitre 4 nous plaçons le coke dans un contexte industriel et nous présentons la grande variété de réducteurs utilisés dans le four électrique par les producteurs de ferroalliages, notamment les alliages de manganèse. Nous montrons également comment cette variété élargit l'échelle de réactivité, qui était auparavant limitée à celle des cokes sidérurgiques, peu réactifs. En outre, nous proposons des essais et des analyses pour caractériser le coke ou le réducteur de remplacement, afin de mieux choisir les critères pour leur évaluation et leur sélection, et qui peuvent être réalisés conjointement à ceux déjà utilisés dans la pratique industrielle courante.

Enfin, dans le chapitre 5, nous présentons une conclusion générale de notre travail, dans laquelle nous traçons des perspectives de poursuite de l'étude :

- dans une optique industrielle, des tests pour compléter ceux déjà pratiqués pour le contrôle de qualité des réducteurs ;
- dans une approche théorique, la modélisation globale du four électrique.

Chapitre 1. La carbothermie des alliages de manganèse dans le four électrique

1.1. Introduction

Les alliages de manganèse sont élaborés commercialement par carbothermie, soit dans le four électrique de réduction dit à "arc immergé", soit dans le haut fourneau. Dans le four électrique, la chaleur nécessaire au procédé est produite par effet Joule dû au passage du courant électrique par la charge, tandis que, dans le haut fourneau, le coke est brûlé pour produire cette chaleur. Aujourd'hui, grâce au prix relativement bas de l'énergie électrique comparé à celui du coke métallurgique, une grande partie de la production mondiale des alliages de manganèse, environ 75 %, est réalisée dans le four à arc immergé, où l'on produit du ferromanganèse carburé et du ferrosilicomanganèse [1, 2].

En ce qui concerne le réducteur, le four électrique consomme moins de carbone et permet l'utilisation d'un réducteur de qualité inférieure à celle du coke utilisé dans le haut fourneau. Toute une gamme de matériaux carbonés sont utilisés dans le four électrique : à côté du coke métallurgique, le réducteur le plus souvent employé, on trouve également le coke de pétrole, le charbon de bois, l'anthracite, le charbon de bas rang et même des semi-cokes, dans certaines usines, là où le marché et la logistique sont favorables.

1.2. Description du four électrique de réduction à arc immergé

Le four électrique de réduction utilisé dans l'industrie des ferroalliages se différencie beaucoup des fours électriques à arc d'aciérie. Il ressemble plus à un "bas fourneau". Les matières premières sont chargées au sommet de la cuve du four et le métal et le laitier produits sont coulés à intervalles réguliers par des trous de coulée aménagés au niveau de la sole. La Figure 1.1 montre la coulée d'un alliage de manganèse.

Les fours modernes ont une alimentation électrique triphasée, d'une puissance de 75 à 100 MW. Les trois électrodes pénètrent profondément à l'intérieur de la charge et l'arc électrique se produit juste au-dessus du niveau de la sole du four. C'est la raison pour laquelle on l'appelle four à arc immergé.

La composition de la charge est basée sur l'analyse chimique du minerai, de l'aggloméré, des fondants et du réducteur, mais aussi sur la teneur en manganèse souhaitée de l'alliage, sur la basicité du laitier et sur la quantité de carbone requise par le procédé. Les fondants couramment utilisés sont le quartzite, le calcaire et la dolomite. Dans la partie haute du four les matières premières chargées restent solides : cette région du réacteur est appelée zone de pré-réduction. Au fur et à mesure que la charge descend dans le four, les oxydes supérieurs de manganèse sont réduits en MnO par le gaz riche en CO produit dans

la partie basse du réacteur. Dans cette région du four la température est élevée (environ 1450 ℃), ce qui provoque la dissolution du minerai de manganèse dans le laitier, de sorte que la réduction du MnO en Mn métallique se déroule en phase liquide. Dans cette partie du four il y a une accumulation de coke ; c'est la raison pour laquelle elle est appelée lit de coke.

Figure 1.1. La coulée de ferrosilicomanganèse chez Vale à Ouro Preto, Brésil.

L'existence d'une zone de pré-réduction et d'un lit de coke a été mise en évidence par Barcza et collaborateurs [3] lors de l'excavation d'un four électrique de réduction à ferromanganèse d'une puissance de 75 MW. Ils ont présenté un schéma détaillé des différentes zones du four, comme nous pouvons voir à la Figure 1.2. D'après eux, le lit de coke correspond à la zone numéro 4. Dans sa thèse sur les mécanismes des réactions chimiques qui ont lieu dans le lit de coke d'un four électrique de réduction à ferromanganèse carburé, Tangstad [4] définit cette région comme étant le volume au-dessous de l'électrode, où le minerai et les fondants sont dans l'état liquide, mélangés avec le coke. Selon cette définition, le lit de coke correspondrait aux zones 4, 5 et 6 du schéma présenté à la Figure 1.2. Nous trouvons des études théoriques sur les phénomènes physicochimiques et sur la cinétique de réduction des oxydes associés à la production des alliages de manganèse dans les références [5-12].

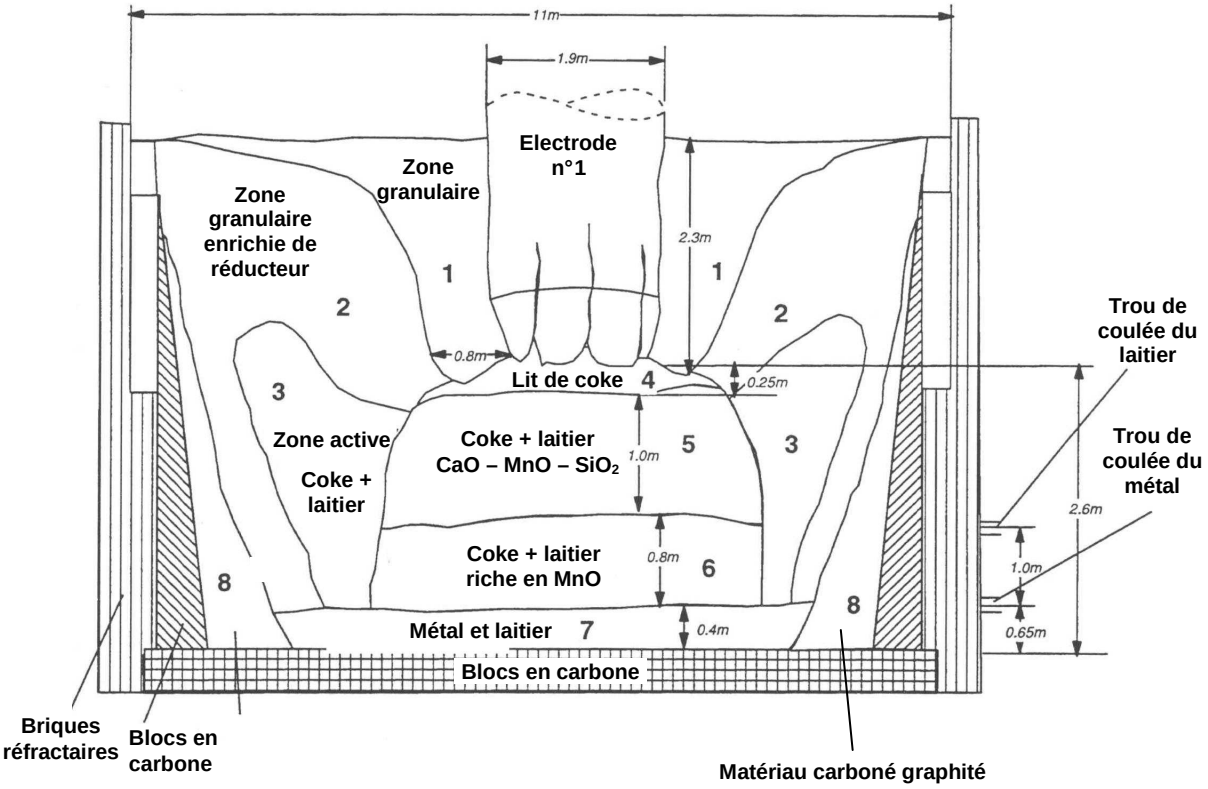


Figure 1.2. Les différentes zones autour d'une électrode, rencontrées lors de l'excavation d'un four électrique de réduction à ferromanganèse avec une puissance de 75 MW [3].

En se basant sur le schéma présenté par Tangstad [4], on peut diviser le four en quatre zones et présenter schématiquement les principales réactions chimiques qui y ont lieu, comme nous montre la Figure 1.3. Les différentes zones sont définies comme :

— zone 1 : où le séchage de la charge a lieu. Dans cette zone se déroule également la réduction à basse température du MnO_2 ;

— zone 2 : où se déroule une partie de la réduction indirecte des oxydes supérieures de manganèse en MnO ;

— zone 3 : où la réduction indirecte des oxydes de manganèse se déroule en même temps que la réaction de Boudouard. La réduction complète des oxydes de fer dans l'état solide est possible. Dans cette zone se déroule également la décomposition de la dolomite.

— zone 4 : où le MnO est dissous dans le laitier liquide et partiellement réduit en Mn liquide. Une petite quantité de silice est réduite et une partie du carbone du coke est également dissoute dans le métal liquide.

Bien évidemment, les frontières entre les différentes zones sont assez floues et les températures données dans la Figures 1.3 sont celles publiées par [2].

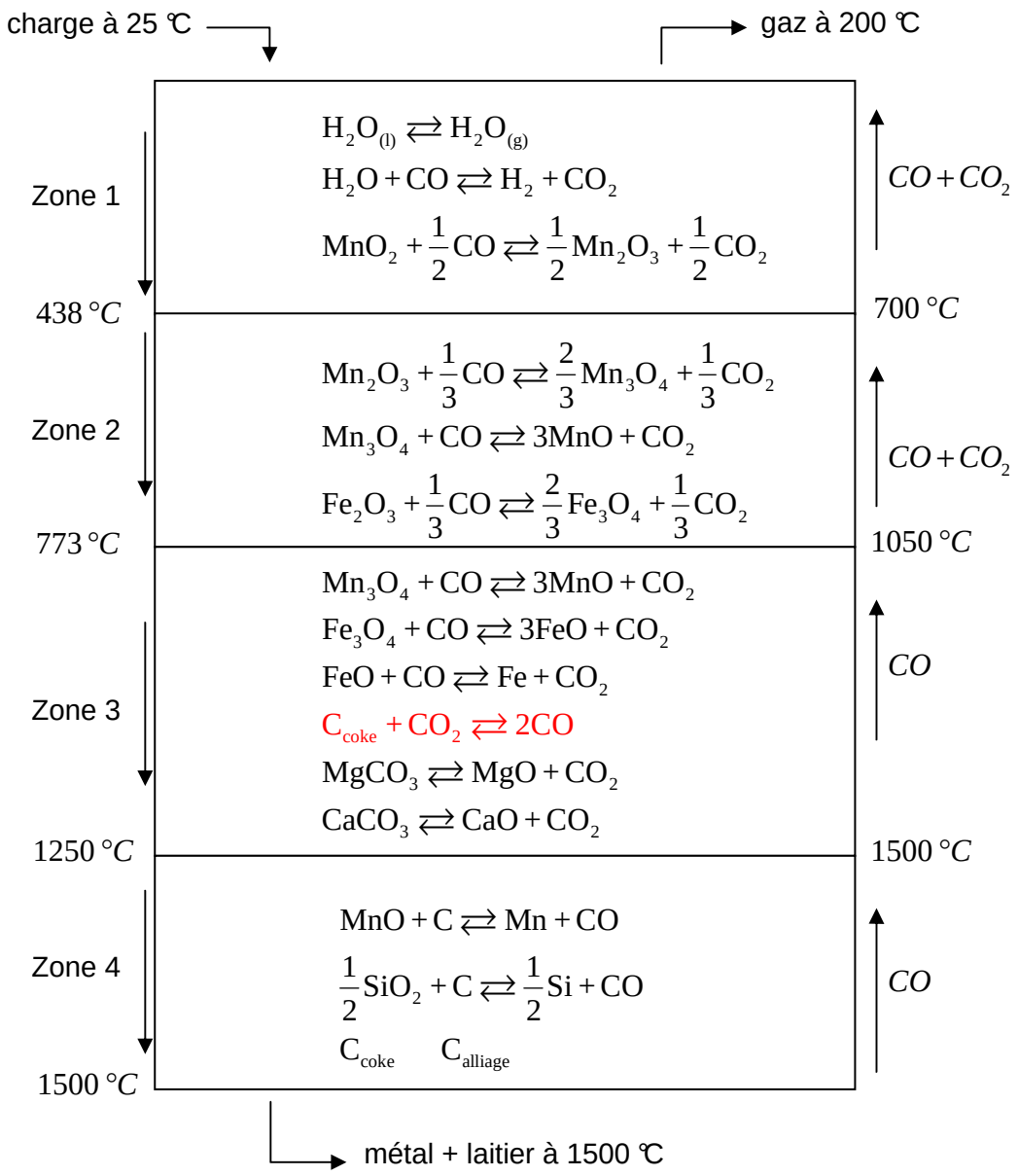


Figure 1.3. Schéma qui montre les différentes zones du four électrique à ferromanganèse carburé et les principales réactions chimiques qui y ont lieu.

1.3. Bilans globaux de matières et de chaleur

Un bilan des matières pour la production d'une tonne de ferromanganèse carburé (FeMnC) est présenté dans le Tableau 1.1. Les données présentées dans ce tableau ont été extraites de la littérature [2]. La composition chimique des matières premières et celles du métal et du laitier produits sont supposées être connues avec une bonne précision. La masse des constituants de la charge à l'entrée du four est également bien connue, mais celles du métal et du laitier liquide ne le sont pas, puisque le four n'est pas complètement vidé à chaque coulée. Donc, pour calculer la masse de laitier produit, on suppose que tous les oxydes irréductibles présents dans la charge (CaO, MgO, SiO_2 et Al_2O_3) sortent dans la scorie. Pour calculer la quantité de métal produit, on suppose que tout le fer présent dans la charge sera incorporé dans l'alliage. Si le rapport CO/CO_2 dans le gaz de gueulard est connu, la consommation totale de carbone par tonne de FeMnC produit peut être calculée.

Tableau 1.1. Bilan des matières pour l'élaboration d'une tonne de FeMnC.

Charge	kg	MnO_2	Mn_3O_4	Fe_3O_4	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	C	CO_2	H_2O
Minerai I	744,0	573,8	26,4	58	53	30,2	1,5	1,1			
Minerai II	305,3	100,7	110,8	52,2	23,0	0,6	16,5	1,5			
Aggloméré	801,5	151,7	477,4	67,8	75,0	27,3	0,8	1,5			
Dolomite	311,5					6,5	100,4	48		156,6	
Coke	384,3			15,3	22,0	10,4	3,9	3,9	328,8		
Électrodes	12,0								10,2		
Eau	198,0										198,0
Total (kg)	2756,6	826,2	614,6	193,3	173,0	75,0	123,1	56,0	339,0	156,6	198,0
Total (mol)		9497	2684	833	2883	735	2198	1400	28250	3559	11000

Produits						
Métal	Mn	Fe	C	Si		Total
%	79,0	14,0	7,0	0,04		
kg	790	140	70	0,4		1000
mol	14364	2500	5833	14		
Laitier	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Total
%	34,6	26,5	11,5	18,8	8,6	
kg	225,9	173,0	75,0	123,1	56,0	653
mol	3182	2884	736	2192	1404	
Gaz	CO_2	CO	H_2O	H_2		Total
kg	553	375	171	3		1102
mol	12570	13400	9500	1500		
Gaz sec %	46	49		5		

Degré d'oxydation du manganèse

x_o = 1,70

Degré d'oxydation du fer

y_o = 1,33

Rapport manganèse laitier/métal

α = 0,22

Rapport Fe/Mn alliage

β = 0,17

La consommation d'énergie est déterminée par l'effet net des réactions exothermiques et endothermiques dans le four, mais aussi par la chaleur sensible de la charge qui entre et celles du métal, du laitier et du gaz qui sortent. Dans le Tableau 1.2 nous montrons le bilan thermique qui correspond au bilan de matières présenté ci-dessus. Nous supposons que les matières premières sont enfournées à 25 ℃ et que le métal et le laitier

liquides sont coulés à 1500 °C. La température du gaz de gueulard est supposée égale à 200 °C. La chaleur sensible du métal entre 25 et 1500 °C peut être obtenue par combinaison linéaire des chaleurs sensibles des constituants de l'alliage au prorata des teneurs. La chaleur sensible du laitier peut être évaluée, par exemple, à l'aide de la formule présentée par Riboud et Steiler [13] dans leur traité de données thermochimiques nécessaires aux bilans thermiques. La quantité de carbone qui est gazéifié par la réaction de Boudouard a été estimée par la différence entre la quantité de CO_2 qui est produite dans le four et la quantité qui sort dans le gaz de gueulard.

Tableau 1.2. Bilan thermique pour l'élaboration d'une tonne de FeMnC.

	Température °C	Masse kg	n mol	ΔH_{298} kJ/mol	Q MJ
$MnO_2 + CO \rightarrow MnO + CO_2$	25	826,2	9497	-148,1	-1407
$Mn_3O_4 + CO \rightarrow 3MnO + CO_2$	25	614,6	2684	-50,7	-136
$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$	25	193,3	833	-37,4	-31
$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$	25	27	1500	-41,1	-62
$C \rightarrow Mn_7C_3$	25	70	5833	-36,4	-212
Apport d'énergie					-1848
$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	25	198	11000	44	484
$MnO + C \rightarrow Mn + CO$	25	1019,8	14364	252,3	3624
$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$	25	0,8	14	754,9	11
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	25	219,8	2198	178,3	392
$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	25	117,6	1400	101,1	142
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	25	96,0	8002	170,7	1366
Métal	1500	1000			1686
Laitier	1500	653			1458
Gaz	200	1102,3			224
Besoin d'énergie					9386
ΔQ = besoin + apport					7538

Selon Olsen et collaborateurs [2], les pertes thermiques dues à l'effet Joule dans le circuit électrique et par les parois du four s'élèvent à environ 20 % de l'énergie totale consommée. Donc, l'énergie nécessaire pour produire une 1 t de FeMnC, selon le bilan thermique présenté dans le Tableau 1.2, sera égale à 9046 MJ. Un four d'une puissance de 40 MW consomme 3456 GJ par jour. Ce réacteur sera capable donc de produire environ 380 t d'alliage par jour.

1.4. Les rôles du coke métallurgique dans le four électrique

On cherche à minimiser la consommation spécifique d'énergie. Cette consommation dépend principalement de réactions qui ont lieu dans la zone de pré-réduction (zones 1, 2 et 3 du schéma présenté dans la Figure 1.3), tandis qu'une marche stable est déterminée par la taille du lit de coke et par les réactions chimiques qui y ont lieu. La principale tâche de

l'ingénieur responsable du four électrique est peut-être celle de maîtriser le débit de carbone, tant pour la production de ferromanganèse carburé que pour la production de ferrosilicomanganèse. Un bilan de carbone biaisé entraine un déréglage au niveau de la position des électrodes, ce qui provoque une mauvaise distribution de chaleur dans le four.

Le coke métallurgique joue trois rôles très importants dans le four électrique :

1. comme réducteur, il fournit le carbone pour réduire les oxydes métalliques présent dans la charge ;
2. le lit de coke est le chemin où le courant électrique passe et une grande partie de l'énergie nécessaire aux réactions chimiques et au processus de fusion de la charge est produite par effet Joule ;
3. seul matériau qui reste à l'état solide sur toute la hauteur du four, il contribue à la perméabilité de la charge.

La qualité du coke influencera la marche du four par sa réactivité au CO_2 et au laitier liquide. Sa résistivité électrique intrinsèque joue un rôle moins important, vu que la résistance électrique au contact entre deux grains voisins est beaucoup plus grande que la résistance dans le volume du grain [14-16]. Donc, pour augmenter la résistivité électrique du four, il est envisageable d'utiliser un réducteur de taille réduite. En outre, la conductivité du laitier liquide influencera également la résistivité totale du lit de coke. Le four électrique étant un "bas fourneau", la résistance mécanique du coke n'est pas un paramètre crucial pour son utilisation.

Selon Ishak et Tangstad [17], les réactions hétérogènes (gaz-solide) qui se déroulent dans la zone de pré-réduction du four exercent une grande influence sur la consommation totale de coke et d'énergie électrique dans la production des alliages de manganèse. Plus précisément, la réduction du Mn_3O_4 en MnO peut avoir lieu en parallèle avec la réaction de Boudouard, tandis que la réduction du MnO_2 en Mn_3O_4 se déroule à des températures au-dessous du seuil de gazéification du coke. Cette réduction directe du Mn_3O_4 par le carbone (réduction indirecte + Boudouard) est endothermique et engendre une surconsommation du réducteur et d'énergie. Bien évidemment, ce phénomène est directement lié à la réductibilité du minerai et à la réactivité du coke au CO_2. La consommation minimale stœchiométrique de carbone est 1 mole C/ mole Mn produite :

$$\mathrm{MnO}_x + \mathrm{C} \rightleftarrows \mathrm{Mn} + y\mathrm{CO} + z\mathrm{CO}_2 \tag{1.1}$$

où $1 \le x \le 2$ et $y + z = 1$. Environ 70 kg de carbone sont dissous dans le métal, par tonne d'alliage produite. Pour un alliage avec 79 % Mn, 14 % Fe et 7 % C, la consommation minimale de carbone sera :

$$790 \times 12 / 55 + 70 = 243 \text{ kg C} \tag{1.2}$$

Nous commentons maintenant le bilan des matières du four électrique à ferromanganèse carburé à l'aide d'un schéma synoptique, basé sur la méthode mise au point par Rist et Meysson [18], pour le haut fourneau sidérurgique.

Les principales réactions du schéma en question appartiennent à deux catégories : les réactions de production du gaz réducteur d'une part, les réactions d'utilisation de ce gaz d'autre part. Les unes et les autres mettent en jeu de l'oxygène : les premières oxydent le carbone en CO, les secondes oxydent le monoxyde de carbone en CO_2. L'oxygène offre donc une mesure commune de l'intensité des réactions des deux catégories et permet la représentation graphique présentée ci-dessous.

Sur les deux axes de coordonnées rectangulaires, on porte bout à bout des longueurs représentant les quantités d'oxygène mises en jeu, en les rapportant respectivement :

— à la consommation de carbone gazéifié du four électrique sur l'axe des abscisses ;

— à la production en manganèse du four électrique sur l'axe des ordonnées.

Pour introduire le problème de manière simple, négligeons la réduction du silicium, de sorte que les seuls métaux à être réduits sont le manganèse et le fer. Regardons le schéma de la Figure 1.4.

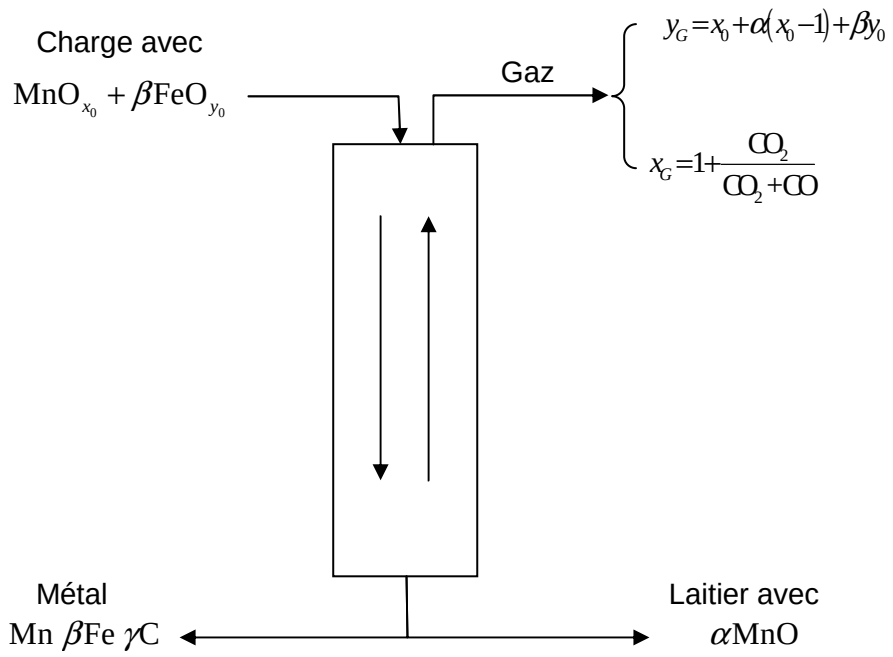


Figure 1.4. Schéma du flux des matières entrant et sortant pour le four électrique à FeMnC.

Soit n_{Mn}^{t} le nombre total de moles de manganèse qui entrent dans le four par unité de temps. A la coulée, la plupart du manganèse enfourné sort dans le métal liquide, mais une partie non négligeable sort dissous dans le laitier, sous la forme oxydée MnO. Donc :

$$n_{Mn}^{t} = n_{Mn}^{m} + n_{Mn}^{l} \tag{1.3}$$

La pratique industrielle montre que la quasi-totalité du fer qui entre dans le four électrique est incorporée dans l'alliage. Si n_{Fe}^{t} est le débit molaire total de fer, nous aurons :

$$n_{Fe}^{t} = n_{Fe}^{m} \tag{1.4}$$

où n_{Fe}^{m} est le débit molaire de fer dans l'alliage. En rapportant ces quantités au débit molaire de manganèse métallique produit, c'est-à-dire, présent dans l'alliage, nous aurons :

$$\frac{n_{Mn}^{t}}{n_{Mn}^{m}} = 1 + \alpha, \qquad \alpha = \frac{n_{Mn}^{l}}{n_{Mn}^{m}} \tag{1.5}$$

et

$$\frac{n_{Fe}^{t}}{n_{Mn}^{m}} = \beta \tag{1.6}$$

Soient x_o le degré d'oxydation du manganèse présent dans la charge et y_o celui du fer. En outre, considérons que tout le fer est réduit indirectement par le CO. Donc, pour la réduction indirecte des oxydes métalliques nous pouvons écrire :

$$\mathrm{MnO}_{x_o} + (x_o - 1)\mathrm{CO} \rightleftarrows \mathrm{MnO} + (x_o - 1)\mathrm{CO}_2 \tag{1.7}$$

et pour le fer

$$\mathrm{FeO}_{y_o} + y_o\mathrm{CO} \rightleftarrows \mathrm{Fe} + y_o\mathrm{CO}_2 \tag{1.8}$$

Pour la réduction directe du MnO en Mn :

$$\mathrm{MnO} + \mathrm{C} \rightleftarrows \mathrm{Mn} + \mathrm{CO} \tag{1.9}$$

Définissons maintenant le point G du diagramme, qui a comme coordonnées :

$$\begin{aligned} x_G &= \frac{n_O^g}{n_C^g} \\ y_G &= \frac{n_O^g}{n_{Mn}^m} \end{aligned} \tag{1.10}$$

où n_O^g est le débit molaire d'oxygène enlevé aux oxydes métallique présents dans la charge et n_C^g est le débit molaire de carbone gazéifié dans le four. y_G est donc le nombre de moles d'oxygène enlevées par la réduction des oxydes métalliques par mole de manganèse produite. Il dépend de la composition chimique de la charge. Donc, nous pouvons écrire :

$$y_G = x_o + \alpha(x_o - 1) + \beta y_o \tag{1.11}$$

L'abscisse du point G est égale au degré d'oxydation du carbone dans le gaz de gueulard. Donc, nous avons que :

$$x_G = \frac{2CO_2 + CO}{CO_2 + CO} = 1 + \frac{CO_2}{CO_2 + CO} \tag{1.12}$$

où les symboles chimiques remplacent les fractions molaires ou volumiques de CO et CO_2. Dans la cuve, le déroulement idéal de la réduction indirecte, obtenu pour une durée de séjour suffisante des solides, est conforme au schéma suivant : transformation complète de MnO_2, Mn_2O_3 et Mn_3O_4 en MnO. La réduction complète de Fe_2O_3, Fe_3O_4 et FeO en Fe a lieu également. Le MnO n'est pas réduit indirectement aux températures usuelles de la cuve. Pour représenter les conditions imposées à la droite par la réduction indirecte, nous avons besoin de connaître le point de "pincement thermique" entre le gaz et la charge. Mais le four électrique, à la différence du haut fourneau sidérurgique, est un échangeur thermique très court et ne présente pas de "zone de réserve thermique", où les températures du gaz et de la charge deviennent égales. Nous considérons ici que ce "pincement" a lieu dans le lit de coke, à une température d'environ 1400 ℃.

La Figure 1.5 montre un schéma de la représentation graphique du bilan des matières du four électrique à ferromanganèse et du contour d'équilibre entre les phases solides et un mélange gazeux CO-CO_2, pour une charge autofondante constitué de MnO_2 et Fe_2O_3, avec βy_0 moles d'oxygène lié au fer par mole de manganèse métallique produite. Le segment *OD* représente les réactions de production du gaz réducteur. La réaction (1.9) et la réaction de Boudouard ($C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$) sont représentées par les segments *M'M* et *MD*, respectivement. Le segment *DG* représente la totalité des échanges d'oxygène par voie indirecte dans la cuve. La droite opératoire permet de lire ou calculer rapidement le taux de réduction indirecte, égal au rapport *DD'/M'D'*. Les nombres arithmétiques x_G et y_G peuvent être considérés comme des projections d'un segment de droite sur les axes des abscisses et des ordonnées dont la pente est égale à :

$$\mu = \frac{y_G}{x_G} = \frac{n_C^g}{n_{Mn}^m} \tag{1.13}$$

qui représente la consommation spécifique de carbone gazéifié dans le four électrique par mole de manganèse produite. La consommation totale de carbone du four électrique comporte un terme supplémentaire, que nous appelons $\gamma\left(mole\ C / mol\ Mn\right)$, représentant le carbone dissous dans l'alliage. Donc, la mise au mille de carbone en kg par tonne d'alliage sera :

$$m_C = 1000 \frac{\%Mn_{alliage}}{100} \frac{12}{55} \left(\mu + \gamma\right) = 2{,}15\left(\%Mn_{alliage}\right)\left(\mu + \gamma\right) \tag{1.14}$$

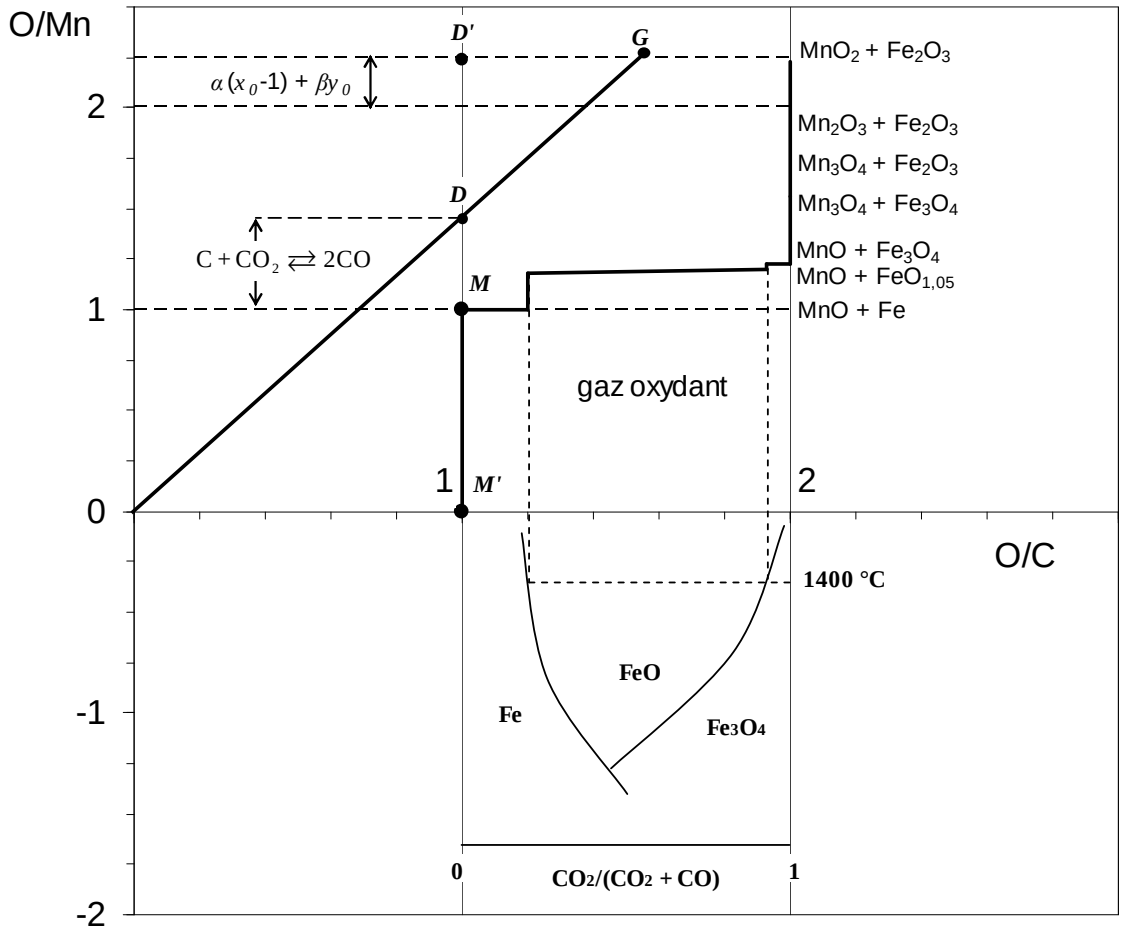


Figure 1.5. Schéma de la représentation graphique du bilan des matières du four électrique et du contour d'équilibre entre phases solides et gaz CO-CO_2 pour une charge de MnO_2 + Fe_2O_3, avec βy_0 moles d'oxygène lié au fer par mole de manganèse métallique produite.

Pour représenter la décomposition de carbonates et la déshydratation des minerais, la construction proposée par Meysson et al. [19] est très utile. En supposant une décarbonatation instantanée à environ 900 °C, au ni veau correspondant à cette température, le gaz s'enrichit en CO_2. Son degré d'oxydation augmente, tandis que celui des oxydes métalliques de la charge reste inchangé. Après la décarbonatation, le gaz continue à monter et à s'oxyder au contact des oxydes métalliques. La déshydratation des minerais de manganèse a lieu entre 300 et 400 °C.

Sur la Figure 1.6 nous représentons graphiquement le bilan des matières présenté au Tableau 1.1. Les coordonnées du point G sont calculées par les formules (1.11) et (1.12) :

$$y_G = 1,7 + 0,22\left(1,7 - 1\right) + 0,17 \cdot 1,33 = 2,08$$

$$x_G = 1 + \frac{46}{\left(46 + 49\right)} = 1,48$$

Le palier au niveau du point D et celui au niveau du point G représentent la décarbonatation et la déshydratation, respectivement. Ils sont construits à l'aide des segments y_{CO_2} et y_{H_2O}, calculés de la façon suivante :

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}^{C}}{n_{Mn}^{m}} \tag{1.15}$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{Mn}^{m}} \tag{1.16}$$

où $n_{CO_2}^{C}$ et n_{H_2O} sont les débits molaires de CO_2 et de H_2O issus de la décarbonatation et déshydratation, respectivement. La pente du segment OD est égale à μ, la consommation spécifique de carbone. Donc, la mise au mille de carbone en kg par tonne d'alliage sera :

$$\begin{aligned} m_C &= 1000 \frac{\%\mathrm{Mn}_{\text{alliage}}}{100} \frac{12}{55} (\mu + \gamma) = 2{,}15 \left(\%\mathrm{Mn}_{\text{alliage}}\right)(\mu + \gamma) \\ &= 2{,}15 \cdot 79 \cdot (1{,}56 + 0{,}406) = 334 \text{ kg C / t alliage} \end{aligned} \tag{1.17}$$

Pour un réducteur avec un carbone fixe égal à 86 % en masse, la mise au mille du coke sera égale à 388 kg par tonne d'alliage produite, valeur très proche de celle montrée au Tableau 1.1.

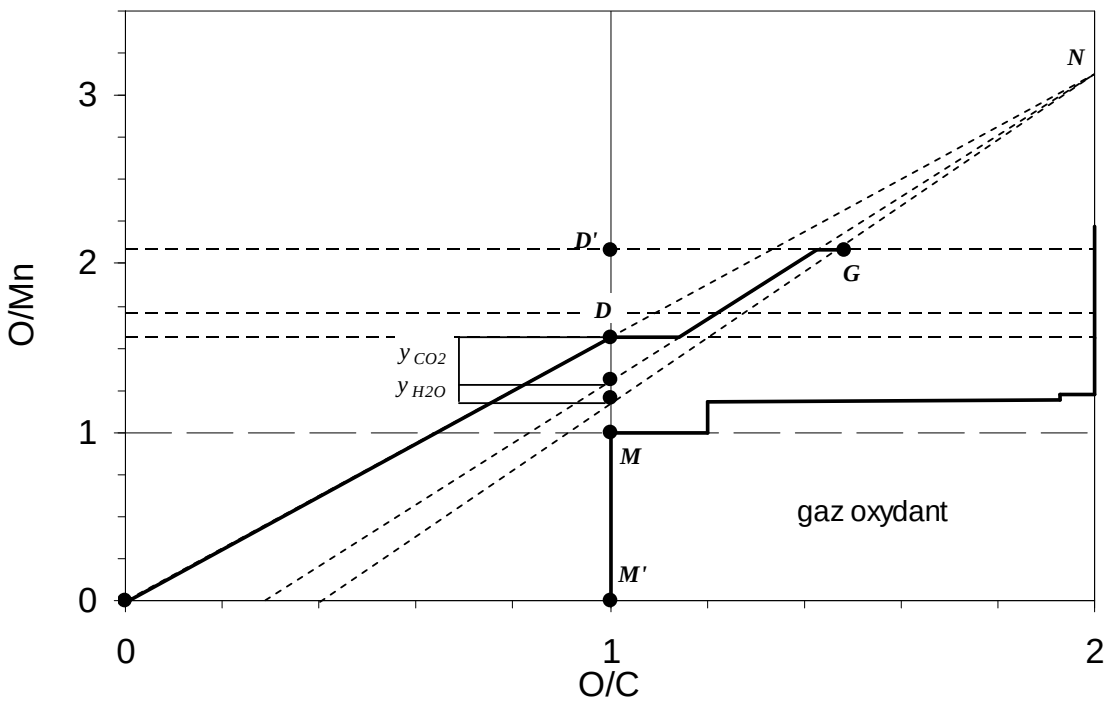


Figure 1.6. Représentation graphique du bilan des matières pour la production FeMnC.

Appelons maintenant les segments :

$$y_d = M'M \tag{1.18}$$

$$y_B = MD \tag{1.19}$$

$$y_i = DD' \tag{1.20}$$

Nous voyons que :

$$\mu = y_d + y_B = 1 + y_B \tag{1.21}$$

Les termes y_d et y_B sont associés à la production du gaz réducteur (CO). Or y_d est constant par hypothèse (alliage de compositions donnée). Seuls y_B et y_i sont variables. Le bilan thermique, établi pour la production d'une mole de manganèse métallique, s'écrit :

$$Q_{el} = (\mu - 1)\, q_B + Q_0 = y_B q_B + Q_0 \tag{1.22}$$

où Q_{el} est la chaleur nécessaire pour produire une mole de manganèse métallique et qui est apportée par le courant électrique (kJ/mol Mn), q_B l'enthalpie standard de la réaction de Boudouard (ΔH^0 = 170,7 kJ/mol C) et Q_0 un terme englobant tous les autres apports et besoins thermiques : réduction indirecte des oxydes métalliques et carburation, réduction directe du MnO, chauffage et fusion de l'alliage et du laitier, décarbonatation, séchage et pertes. À l'aide du Tableau 1.2, nous calculons Q_{el} :

$$Q_{el} = 0,56 \cdot 170,7 + 429,7 = 525 \text{ kJ / mol Mn}$$

La Figure 1.7 montre une comparaison entre la marche réelle et une marche idéale, représentée par la courbe pointillée. Pour une marche idéale $\mu = 1$, et la consommation spécifique en carbone sera celle calculée ci-dessus, pour une consommation stœchiométrique minimale, égale à 243 kg C par tonne d'alliage. Nous pouvons remarquer aussi que l'abscisse du point G sera égale à 2. La consommation spécifique d'énergie sera égale à 429,7 kJ/mol Mn. Pour la marche réelle, le taux de réduction indirecte sera égal à :

$$\frac{y_i}{1 + y_B + y_i} = 0,25$$

Pour une marche idéale, le taux de réduction indirecte sera égal à 0,52. Nous voyons que la consommation spécifique d'énergie diminue avec l'augmentation du taux de réduction indirecte. Or, le rapport CO/CO_2 en équilibre avec le Mn_3O_4 est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-5}$ à 1000 °C. Nous remarquons également que la quantité de CO produite par la réduction directe du MnO dans le lit de coke est suffisante pour réduire indirectement la quasi-totalité des oxydes supérieurs de manganèse et les oxydes de fer présents dans la zone de pré-réduction. Par conséquent, la réductibilité du minerai influence le taux de réduction indirecte. Donc, nous pouvons conclure que la réactivité du coke est un critère très important pour le choix du réducteur à être employé dans le four électrique à FeMnC, car elle influence la consommation spécifique de carbone et d'énergie du procédé.

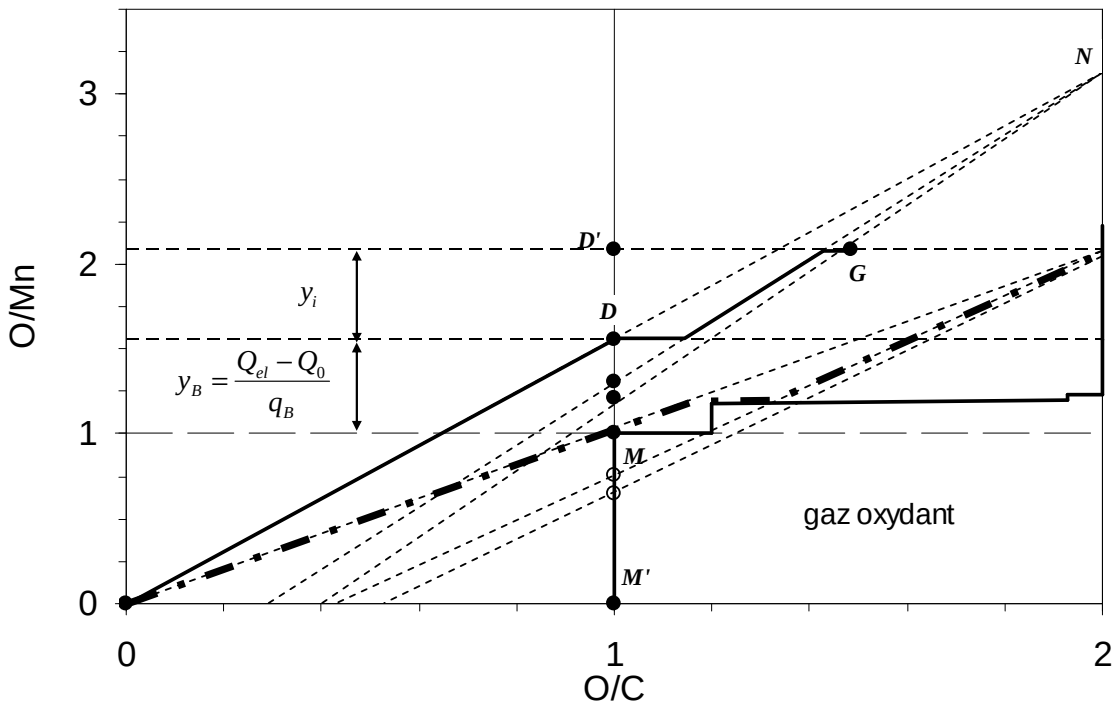


Figure 1.7. Représentation graphique du bilan de matières pour la production de FeMnC. La courbe pointillée représente une marche idéale.

Dans une thèse de doctorat, Kaczorowski [20] met en cause la recirculation des alcalins dans le four électrique et leur rôle catalyseur pour la réaction de Boudouard, qui serait une cause de l'augmentation de la consommation d'énergie et de carbone dans la production de ferromanganèse. De l'autre côté, Kamalpour et Rankin [21], dans leur étude sur le comportement du coke dans le four électrique à arc immergé, ont conclu que le réducteur utilisé dans ce réacteur devrait être plus réactif que ceux employés dans le haut fourneau sidérurgique, pour assurer la réduction des oxydes métalliques présents dans la charge. Par conséquent, certains auteurs ont révisé les rôles et les types de réducteur utilisés dans le procédé de production des alliages de manganèse, en mettant l'accent sur leurs caractéristiques, de sorte à établir leurs critères de choix [22-25]. Un consensus sur ses critères de sélection n'a pas encore été obtenu, ce qui n'est pas le cas pour le coke sidérurgique, dont le paramètre le plus important utilisé pour évaluer sa qualité est sa résistance mécanique après la gazéification.

Dans les chapitres suivants, nous concentrerons nos efforts sur l'étude de la réactivité du coke métallurgique au CO_2. Pour cela, nous allons étudier la gazéification du coke par la réaction de Boudouard suivant trois échelles croissantes :

— à l'échelle de la réaction chimique qui se déroule sur la surface des pores d'un morceau de coke, pour évaluer l'influence de la composition du gaz sur

la vitesse intrinsèque à la réaction et déterminer les constantes cinétiques de la gazéification;

— à l'échelle d'un grain de coke individuel, pour comprendre ses mécanismes de réactions et déterminer le régime de gazéification sous certaines conditions imposées par les méthodes standards de mesure de réactivité ;

— à l'échelle d'un lit de coke, pour préciser l'influence des paramètres individuels des particules et du gaz sur la vitesse de gazéification d'un lit granulaire fixe.

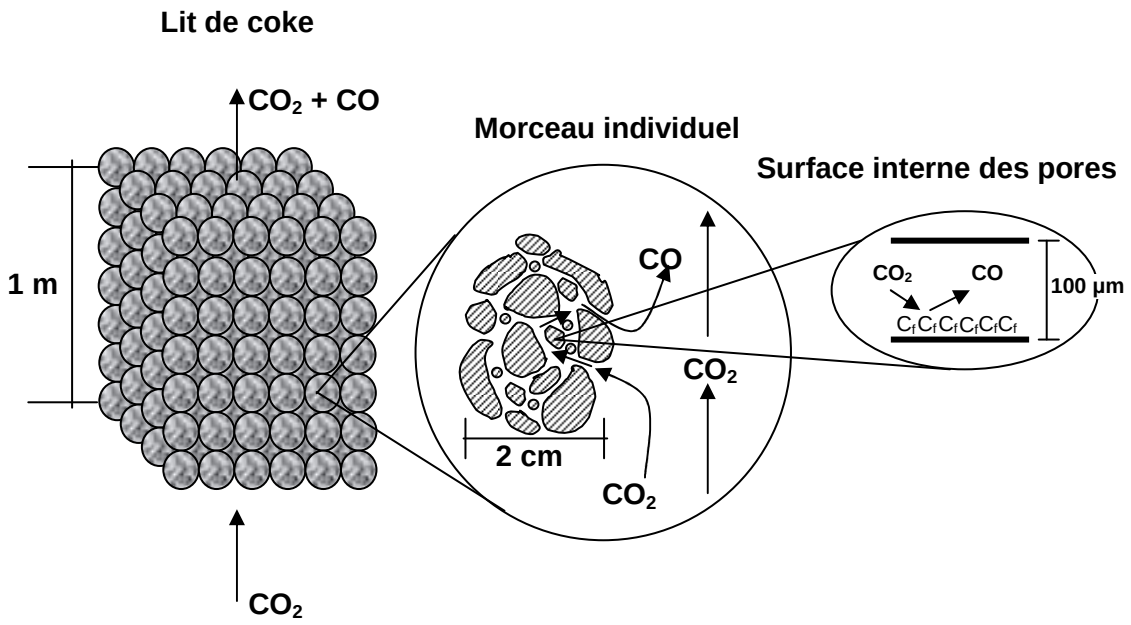


Figure 1.8. Les trois échelles de la gazéification du coke.

1.5. Références bibliographiques

[1] Chenevier, H. Ferro-alliages par électrométallurgie. *Techniques de l'Ingénieur, section Élaboration et recyclage des métaux* **1988**, M 2440-1 à M2440-25.

[2] Olsen, S. E.; Tangstad, M.; Lindstad, T. *Production of Manganese Ferroalloys*. Tapir Akademisk Forlag: Trondheim, **2007**.

[3] Barcza, N. A.; Koursaris, A.; See, J. B.; Gericke, W. A. In *The "dig-out" of a 75 MVA High Carbon Ferromanganese Electric Smelting Furnace*, 37th Electric Furnace Conference Proceedings, Detroit, AIME: Detroit, **1979**; pp 19 - 33.

[4] Tangstad, M. The High Carbon Ferromanganese Process - Coke Bed Relations. Ph.D. Thesis, The Norwegian Institute of Technology, Trondheim, **1996**.

[5] Healy, G. W. The Physicochemical Properties of Ferromanganese Carbide. *Can. Metall. Q.* **1980,** *19* (3), 309-314.

[6] Urquhart, R. C. The Physicochemical Properties of Slags Associated with the production of High-Carbon Ferromanganese. *Can. Metall. Q.* **1980,** *19* (3), 323-327.

[7] Lee, Y. E.; Downing, J. H. Thermodynamic Study of the Smelting of High-Carbon Ferromanganese. *Can. Metall. Q.* **1980,** *19* (3), 315-322.

[8] Rait, R.; Olsen, S. E. Liquidus relations of ferromanganese slags. *Scand. J. Metall.* **1999,** *28* (2), 53-58.

[9] Vanderstaay, E. C.; Swinbourne, D. R.; Monteiro, M. A computational thermodynamics model of submerged arc electric furnace ferromanganese smelting. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C-Miner. Process. Extr. Metall.* **2004,** *113* (1), 38-44.

[10] Ostrovski, O.; Olsen, S. E.; Tangstad, M.; Yastreboff, M. Kinetic modelling of MnO reduction from manganese ore. *Can. Metall. Q.* **2002,** *41* (3), 309-318.

[11] Safarian, J.; Tranell, G.; Kolbeinsen, L.; Tangstad, M.; Gaal, S.; Kaczorowski, J. Reduction Kinetics of MnO from High-Carbon Ferromanganese Slags by Carbonaceous Materials in Ar and CO Atmospheres. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* **2008,** *39* (5), 702-712.

[12] Kononov, R.; Ostrovski, O.; Ganguly, S. Carbothermal Solid State Reduction of Manganese Ores: 2. Non-isothermal and Isothermal Reduction in Different Gas Atmospheres. *ISIJ Int.* **2009,** *49* (8), 1107-1114.

[13] Riboud, P. V.; Steiler, J. M. Données thermochimiques nécessaires aux bilan thermiques. *Techniques de l'Ingénieur, section Élaboration et recyclage des métaux* **1980**, M 1726-1 - M 1726-25.

[14] Celzard, A.; Mareche, J. F.; Payot, F.; Furdin, G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon* **2002,** *40* (15), 2801-2815.

[15] Casnabet, M. L. Étude de la cuisson électrique du coke. Thèse de Doctorat, École Centrale Paris, Châtenay-Malabry, **1987**.

[16] Eidem, P. A.; Tangstad, M.; Bakken, J. A. Determination of electrical resistivity of dry coke beds. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* **2008,** *39* (1), 7-15.

[17] Ishak, R.; Tangstad, M. In *Degree of prereduction without coke consumption in industrial furnaces*, Proceedings of the Eleventh International Ferroalloys Congress, New Delhi, India, February 18 - 21, **2007**; New Delhi, India, pp 268 - 280.

[18] Rist, A.; Meysson, N. Recherche graphique de la mise au mille minimale du haut fourneau à faible température de vent. *Revue de Métallurgie* **1964,** *61* (2), 121 - 145.

[19] Meysson, N.; Weber, J.; Rist, A. Représentation graphique de la décomposition des carbonates dans le haut fourneau. *Revue de Métallurgie* **1964**, 623 - 634.

[20] Kaczorowski, J. The Boudouard reaction in manganese production. Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2006**.

[21] Kamalpour, S.; Rankin, W. J. In *The behaviour of coke in submerged arc furnace smelting of ferromanganese*, Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress, February 1 - 4, **2004**; Cape Town, South Africa, pp 381 - 391.

[22] Pistorius, P. C. Reductant selection in ferro-alloy production: the case for the importance of dissolution in the metal. *Journal of the South African Institute Of Mining and Metallurgy* **2002,** *102* (1), 33-36.

[23] Sahajwalla, V.; Dubikova, M.; Khanna, R. In *Reductant characterisation and selection: implications for ferroalloys processing*, Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress, February 1 - 4, **2004**; Cape Town, South Africa, pp 351 - 362.

[24] Gladysz, J.; Karbowniczek, M. Carbon reducers for the processes of ferroalloy production in the electric furnace. *Archives of Metallurgy and Materials* **2008,** *53* (2), 643-648.

[25] Falcon, R.; du Cann, V.; Comins, D.; Erasmus, R.; den Hoed, P.; Luckos, A. In *The characterisation of carbon reductants in the metallurgical industry - a case of study*, Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress, February 1 - 4, **2004**; Cape Town, South Africa, pp 363 - 380.

Chapitre 2. Étude de la cinétique de gazéification d'un morceau de coke

2.1. Introduction

La réaction hétérogène entre un morceau de coke et le gaz carbonique comporte 5 étapes, qui peuvent être considérées comme des "résistances en série" [1, 2] :

1. le transport des molécules de CO_2 depuis le flux gazeux jusqu'à la surface externe du morceau, appelé "transport externe de matière" ;
2. le transport des molécules de CO_2 à l'intérieur des pores jusqu'à leur surface interne, dit "transport interne de matière" ;
3. la réaction chimique sur la surface des pores, qui comprend les processus chimiques élémentaires ;
4. le transport interne des molécules de CO jusqu'à la surface externe du morceau ;
5. le transport externe des molécules de CO depuis la surface externe du morceau jusqu'au flux gazeux.

En parallèle avec les transports de matières, un transfert de chaleur a lieu, car la réaction de Boudouard est endothermique. Il comporte lui-même deux étapes en série :

6. le transfert de chaleur entre le gaz et la surface externe du morceau, en général par convection à laquelle s'ajoute du rayonnement ;
7. le transfert de chaleur à l'intérieur du morceau, par conduction dans le squelette carboné du morceau de coke et éventuellement le transport convectif dans le gaz baignant les pores.

La Figure 2.1 présente un schéma qui illustre les 5 étapes de la gazéification, ainsi que les profils de concentration et température à travers la couche limite externe et à l'intérieur du morceau.

Dans l'étude de la réactivité au CO_2, il est important de savoir comment les étapes citées ci-dessus influencent la vitesse globale de gazéification d'un morceau de coke, séparément ou en série. Le transport externe de matière et la diffusion du CO_2 dans les pores peuvent affecter significativement les valeurs trouvées pour l'ordre de réaction, énergie d'activation et la vitesse de gazéification.

Dans ce chapitre, nous étudions la cinétique de gazéification d'un morceau de coke par la réaction de Boudouard. Pour cela, nous rappelons des éléments bibliographiques classiques de cinétique des réactions entre un gaz et un solide poreux, appliqués à la gazéification du carbone. Ensuite, nous les mettons en œuvre dans un modèle de gazéification d'un morceau de coke "isolé". Les équations fournies par ce modèle

mathématique auraient une utilité très limitée si nous ne disposions pas d'informations fiables sur les paramètres qui y apparaissent, notamment sur les constantes cinétiques. Donc, pour alimenter ce modèle, nous avons déterminé expérimentalement les différents paramètres dont il a besoin, pour différents types de coke.

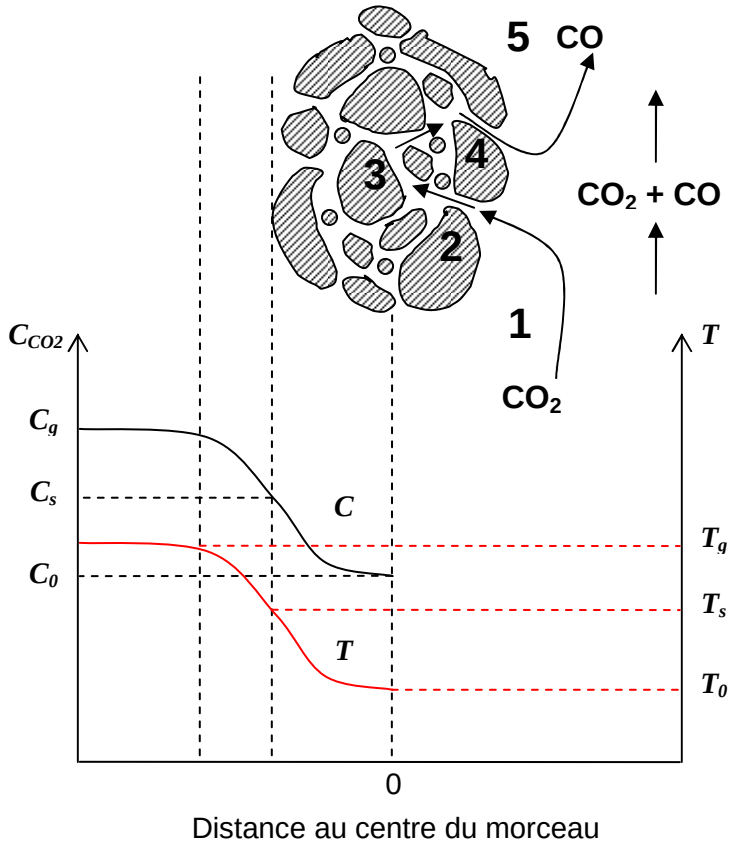


Figure 2.1. Schéma illustrant les 5 étapes de la gazéification d'un morceau de coke par le CO_2 et les profils de concentration et de température à travers la couche limite externe et à l'intérieur du morceau.

Le contenu de ce chapitre est divisé de la façon suivante :

- rappel bibliographique ;
- techniques et appareillages expérimentaux ;
- cokes étudiés ;
- protocole expérimental ;
- résultats obtenus et simulation numérique de la gazéification ;
- conclusions.

2.2. Bibliographie sur la réactivité du coke métallurgique au gaz carbonique

2.2.1 La réaction de Boudouard

La réaction chimique entre le carbone solide et le gaz carbonique est appelée réaction de Boudouard, dont l'équation-bilan s'écrit :

$$C^s + CO_2^g = 2CO^g \tag{2.1}$$

avec $\Delta H^0 = +170,7 \text{ kJ / mol C}$ (états standard : C graphite, gaz purs, 1 atm). L'équilibre de cette réaction est représenté par le diagramme de Boudouard, de la Figure 2.2. Nous pouvons constater qu'au-dessous de 500 ℃ la teneur en CO est très faible, alors qu'au dessus 900 ℃, l'équilibre est déplacé vers la droite de l'équation (2.1), et il n'existe pratiquement plus de CO_2 en équilibre avec le carbone.

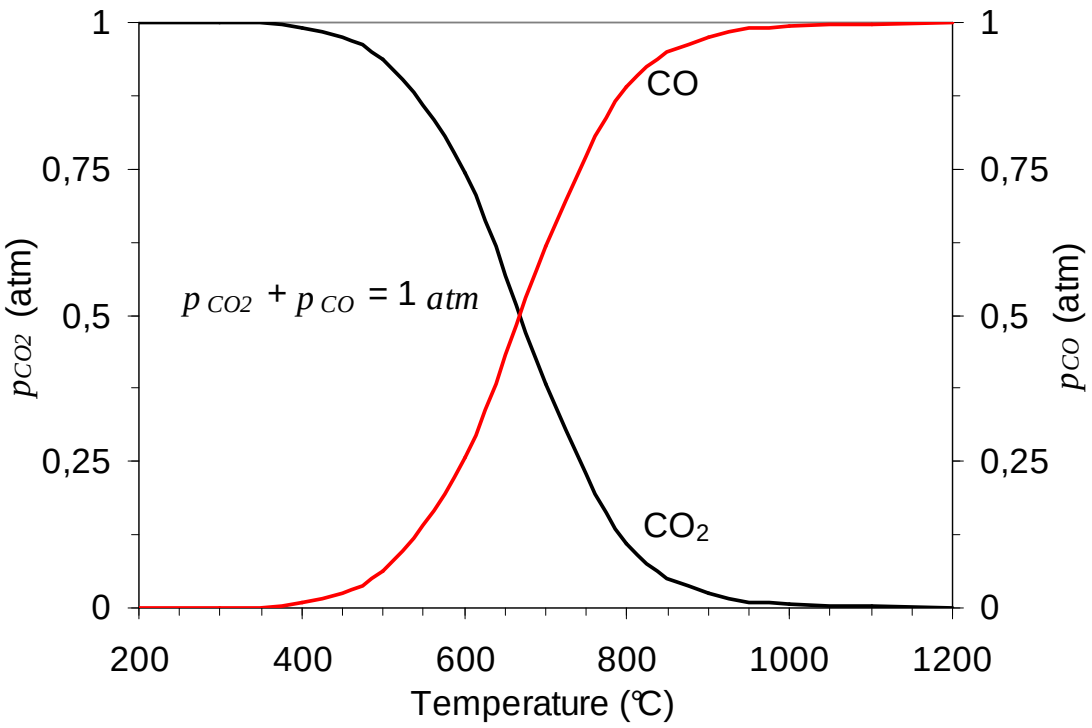


Figure 2.2. Le diagramme de Boudouard pour $\left[a_C / \left(p_{CO_2} + p_{CO}\right)\right] = 1$.

Les processus chimiques élémentaires couramment adoptés pour décrire le mécanisme réactionnel par lequel le carbone est gazéifié par le gaz carbonique sont les suivants [1, 3-11] :

$$C_f + CO_2^g \underset{j_1}{\overset{i_1}{\rightleftarrows}} CO^g + C(O) \tag{2.2}$$

$$C(O) \xrightarrow{j_3} CO^g \tag{2.3}$$

où C_f est un site actif ou un atome de carbone libre et $C(O)$ est un atome d'oxygène chimisorbé, c'est-à-dire, un site occupé. L'équation (2.2) représente le phénomène

d'échange d'oxygène, par la réduction du CO_2 ou l'oxydation du CO. Ces réactions sont très rapides et on considère, généralement, que l'équilibre s'établit entre le carbone présent à la surface du solide et la phase gazeuse constituée d'un mélange de CO_2 et CO.

Le transfert de carbone vers la phase gazeuse s'effectue par la réaction (2.3), qui est l'étape élémentaire la plus lente [3, 9] et dont la vitesse détermine celle de la réaction globale (2.1). Le mécanisme réactionnel présenté ci-dessus implique que le CO ralentit la vitesse de gazéification du carbone par le CO_2 en réduisant la concentration en oxygène chimisorbé en équilibre à la surface du solide.

Le modèle basé sur la théorie cinétique de Langmuir-Hinshelwood est couramment utilisé pour étudier la vitesse de gazéification du carbone par le gaz carbonique en absence de résistance au transfert massique. D'après ce modèle, la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard peut être exprimée par l'équation suivante [1, 4-13]:

$$r = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}} \tag{2.4}$$

où r est la vitesse de réaction, p_{CO2} et p_{CO} sont les pressions partielles de CO_2 et CO, respectivement, et k_1, k_2 et k_3 sont les constantes cinétiques de la réaction, à savoir :

$$k_1 = c_t i_1 \tag{2.5}$$

$$k_2 = \frac{j_1}{j_3} \tag{2.6}$$

$$k_3 = \frac{i_1}{j_3} \tag{2.7}$$

où c_t est la concentration en site actif à la surface du solide.

En principe, les grandeurs k_2 et k_3 devraient être indépendantes du type de carbone participant à la réaction à une température donnée, car elles sont fonctions du rapport entre les constantes cinétiques intrinsèques aux processus chimiques élémentaires [5]. Walker et al. [1], dans leur revue sur les réactions de gazéification du carbone, ont montré qu'il y a divers mécanismes réactionnels différents à partir desquels on peut déduire une équation de la même forme de l'équation (2.4), notamment le mécanisme décrit par les équations (2.2) et (2.3), mais k_2 et k_3 dépendront du mécanisme choisi. Aderibigbe and Szekely [5], dans leur travail sur la réaction entre le coke métallurgique et des mélanges CO-CO_2, ont remarqué que les chercheurs qui ont étudié la réaction de Boudouard en adoptant le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour exprimer la vitesse intrinsèque de la réaction, ont utilisé plusieurs sources de carbone qui diffèrent par leur degré d'organisation cristalline et surtout par la composition chimique de leurs cendres. Donc, il serait incorrect d'adopter k_2 et k_3 comme constantes universelles, indépendantes du type de carbone utilisé, car certains éléments présents dans les cendres agissent comme catalyseurs et d'autres comme un

poison pour la réaction de Boudouard. D'après eux, il faut déterminer, expérimentalement, k_1, k_2 *et* k_3 pour chaque type de carbone employé dans une étude donnée. La dépendance des constantes avec la température est généralement exprimée par une loi d'Arrhenius :

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{R_g T}\right) \tag{2.8}$$

où k_i (i = 1 , 2, et 3) est la constante cinétique, A_i le facteur préexponentiel et E_i l'énergie d'activation. D'autres lois cinétiques sont rapportées dans la littérature, mais nous ne les utilisons pas dans notre travail. Nous citons toute de même celles publiées par Turkdogan et Vinters [14, 15], à titre de référence.

2.2.2. L'influence de la texture sur la réactivité du coke

Le coke est constitué d'ensembles de structures polyaromatiques d'orientations variées dans l'espace. Chacune de ces structures se comporte comme un "cristal" anisotrope quand sa taille le permet (> 0,7 µm). À l'examen au microscope optique en lumière polarisée, ces structures apparaissent alors comme des domaines isochromatiques. L'étude de la taille et de la morphologie de ces domaines permet de décrire les degrés d'organisation croissants du squelette carboné du coke. L'analyse microtexturale est liée aux propriétés optiques du carbone [16-19].

Le squelette carboné qui constitue la paroi des pores d'un morceau de coke est le produit de la carbonisation des macéraux présents dans les différents charbons qui constituent la pâte à coke. Les conditions de carbonisation, notamment la vitesse de chauffage et la température maximale de cokéfaction, exercent une grande influence sur la microtexture résultante [20]. La proportion de phase fondue est liée au pouvoir réflecteur de la vitrinite du charbon de départ. Le degré et la taille des unités d'anisotropie, ainsi que la quantité de textures anisotropes dans le coke sont maximaux quand le charbon de départ a un pouvoir réflecteur de la vitrinite voisin de 1,4 [16, 21, 22].

La réactivité du coke au CO_2 est étroitement liée à la nature du charbon de départ. Il est assez connu que les charbons de bas rang produisent des cokes plus réactifs que les charbons de rang élevé. Les observations au microscope optique sur des cokes gazéifiés montrent que la gazéification par le CO_2 a lieu préférentiellement sur certains constituants de la microtexture [23, 24]. Fujita et al. [25], ainsi que Vogt et al. [16], ont mesuré la réactivité au CO_2 de certains types de microtexture présents dans des échantillons de coke, en déterminant leurs teneurs avant et après la gazéification, par microscopie optique sous lumière polarisée. Pour cela, ils ont supposé que la distribution des textures est uniforme dans un morceau de coke. Leurs résultats ont permis d'établir une classification des différents types de textures selon leur réactivité. La réactivité relative des textures varie d'un coke à l'autre, car la réactivité du coke dépend aussi d'autres caractéristiques, comme la

composition chimiques des cendres. Dans une étude sur l'influence des caractéristiques du charbon de départ sur la réactivité du coke, Sakawa et al. [26] ont montré que l'inertinite présente dans des charbons avec un faible pouvoir réflecteur de la vitrinite, c'est-à-dire de bas rang, est plus réactive que l'inertinite présente dans les charbons de rang élevé.

2.2.3. La gazéification d'un morceau de coke

La gazéification d'un morceau de coke par la réaction de Boudouard peut se dérouler en trois régimes différents, contrôlés soit par la vitesse intrinsèque de la réaction chimique soit par la diffusion du CO_2 dans les pores ou encore par le transport externe de matière.

Une revue bibliographique sur les travaux concernant la gazéification du carbone en régime chimique a été faite au § 2.2.1. En outre, le transfert externe de matière et de chaleur depuis un flux gazeux vers une particule solide est bien connu et assez documenté dans la littérature [2, 27-31]. Donc, par la suite, nous nous concentrons sur les travaux concernant la cinétique de gazéification d'un solide en régime de diffusion interne, c'est-à-dire, quand le transport de matière et de chaleur dans le réseau poreux offrent des résistances considérables à la gazéification du morceau de coke.

Le premier modèle développé pour simuler une réaction chimique contrôlée par la diffusion des réactifs et produits dans les pores d'un solide est attribué au travail de Thiele [32]. Dans des études détaillées sur les réactions fluide-solide catalytiques, Wheeler [33] et aussi Weisz et Prater [34] ont utilisé le modèle de Thiele pour exprimer les vitesses des réactions ayant lieu sur la surface des pores. Roberts et Satterfield [35] ont proposé un modèle pour calculer l'efficacité d'un catalyseur pour une réaction dont l'équation cinétique est du type Langmuir-Hinshelwood, qui prend en compte l'effet de l'adsorption du gaz réactif et du produit sur la surface interne des pores. Ils ont adopté une géométrie rectangulaire pour le catalyseur. Knudsen et al. [36] ont étendu leur analyse à la géométrie sphérique. En ce qui concerne la gazéification du coke par le CO_2 en régime isotherme, nous distinguons les études réalisées par Tien et Turkdogan [37] et par Aderibigbe et Szekely [38]. Nous trouvons des analyses mathématiques sur la gazéification du carbone en régime de diffusion interne non-isotherme dans les travaux de Tien et Turkdogan [39], Bandyopadhyay et al. [40, 41] et Gómez-Barea et al. [42].

La diffusion d'un gaz dans les pores d'un solide, ou tout simplement la diffusion interne, est un phénomène complexe et moins étudié que la diffusion en volume d'un gaz dans un autre ou la diffusion des espèces en phase liquide. Le réseau poreux pose de nombreux obstacles à la diffusion, à savoir :

- le volume occupé par le solide n'est pas disponible au transfert diffusif ;
- le parcours réel du gaz ne suit pas une ligne droite, étant très tortueux.

En outre, au mécanisme ordinaire de diffusion, appelé diffusion moléculaire et qui se fait par chocs entre les molécules, s'ajoute en parallèle le mécanisme par chocs avec les parois des pores, appelé mécanisme de Knudsen. Quand le diamètre des pores (d_p) est grand par rapport au libre parcours moyen des molécules, les chocs intermoléculaires sont beaucoup plus nombreux qu'avec les parois, et la contribution de la diffusion moléculaire est prépondérante. Par contre, quand le diamètre des pores est petit devant le libre parcours moyen des molécules, c'est la diffusion de Knudsen qui prédomine.

Pour représenter la combinaison des deux mécanismes de diffusion qui peuvent agir un parallèle, on définit une diffusivité effective, qui doit être équivalente au coefficient de diffusion de Knudsen, D_K, quand d_p tend vers 0, et au coefficient de diffusion moléculaire binaire, D_{AB}, quand d_p tend vers l'infini [28, 43] :

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{AB}^{eff}} + \frac{1}{D_K} \tag{2.9}$$

où D_{AB}^{eff} est la diffusivité moléculaire effective. Il vient :

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\tau}\left(\frac{D_{AB}}{1+\frac{D_{AB}}{D_K}}\right) \tag{2.10}$$

où θ est la porosité du solide et τ est la tortuosité du réseau poreux. Au flux par diffusion, il faut ajouter un flux dû au mouvement d'ensemble du gaz. La relation suivante rend compte de ces phénomènes, pour un mélange binaire [44, 45] :

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\tau}\frac{1}{\frac{(1-\alpha y_A)}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K}} \tag{2.11}$$

où y_A est la fraction molaire de l'espèce A. La quantité α est liée au rapport entre les flux diffusionnels des gaz du mélange binaire :

$$\alpha = 1 + \frac{N_B}{N_A} \tag{2.12}$$

Pour les réactions en régime stationnaire, α est déterminée par la stœchiométrie de la réaction. Quand le diamètre des pores est suffisamment large, $D_{AB} \ll D_K$, et on retrouve le régime de Fick. Dans ce cas, l'expression du flux molaire interne de A sera :

$$N_A = -D_{eff}\frac{dC_A}{dz} + y_A\left(N_A + N_B\right) \tag{2.13}$$

Bien qu'elle soit l'équation correcte quand la diffusion de Knudsen et le mouvement d'ensemble du gaz sont importants, l'équation (2.11) présente l'inconvénient d'être fonction

de la composition du gaz dans les pores. En outre, nous pouvons voir par la stœchiométrie de la réaction de Boudouard que, pour la gazéification du coke, α sera égale à -1, ce qui rend difficile l'intégration des équations de transport de matière [42, 46, 47]. Donc, plusieurs auteurs [37, 41, 48-54] ont adopté une diffusivité effective indépendante de la composition du gaz dans le solide poreux. Ils ont montré que cette simplification ne semble pas conduire à des erreurs significatives.

Turkdogan et al. [55] ont mesuré la diffusivité effective à partir de la mesure directe du flux molaire de CO_2 à travers un morceau de coke en utilisant des mélanges CO_2-CO à différentes températures. Ils ont observé qu'à la pression totale de 1 atm et pour des pressions plus élevées, la diffusion moléculaire prédomine dans le solide poreux, tandis qu'à des pressions totales inférieures à la pression atmosphérique la diffusion de Knudsen devient importante. Donc, ils ont conclu que, à la pression atmosphérique et au dessus, le rapport D_{eff}/D_{AB} est une caractéristique du coke, indépendante de la température, du type de gaz et de la pression totale du système, étant principalement fonction de la structure poreuse du solide.

Dans une première étude, Shigeno et al. [56] ont évalué la diffusivité effective du CO_2 dans le coke, en utilisant des mélanges CO_2-CO, par deux méthodes différentes : à la température ambiante, par la mesure directe du flux gazeux traversant un morceau de coke et, à des températures élevées, par le calcul de D_{eff} en utilisant un modèle mathématique et la valeur mesurée de la vitesse de gazéification du morceau de coke à une température donnée. Ils ont montré que la diffusion de Knudsen était négligeable et que les valeurs de D_{eff}, calculées à partir de la vitesse de gazéification du morceau de coke et ramenées à la température ambiante, s'accordaient bien aux valeurs mesurées expérimentalement. Dans une deuxième étude [57], ces mêmes auteurs ont mesuré expérimentalement la diffusivité effective à haute température. Leur méthode leur a permis de mesurer la variation de D_{eff} avec le degré de conversion du carbone pendant la gazéification du coke in situ. Ils ont montré que la diffusion moléculaire a prédominé dans le coke. Ils ont également comparé leurs résultats expérimentaux avec ceux calculés par l'équation (2.10) et montré que les valeurs calculées par ce modèle s'accordent bien avec les mesures pour un coke non gazéifié. Cependant, au fur et à mesure que le degré de gazéification augmente, l'écart entre les valeurs mesurées et calculées devient de plus en plus important.

En utilisant les calculs de Thiele, nous pouvons exprimer la vitesse de gazéification d'un morceau de coke en régime de diffusion interne en fonction de la concentration du gaz à la surface externe du morceau et en fonction de la concentration initiale du solide, paramètres connus à priori. On définit généralement une efficacité pour la gazéification du coke, qui est le rapport entre la vitesse de réaction réelle, c'est-à-dire, celle que l'on mesure

expérimentalement, et la vitesse de réaction initiale calculée en supposant que toute la surface interne du morceau est en contact avec un gaz ayant la même composition que le gaz présent à sa surface externe. Comme exemple, nous donnons l'expression pour l'efficacité de la gazéification d'un grain sphérique, publiée par Wen et Wu [48], pour une réaction du premier ordre :

$$\eta = \frac{\text{vitesse de gazéification apparente}}{\text{vitesse en l'absence de résistance à la diffusion}} = (1 - X)\left(\frac{3}{\Phi}\right)\left(\frac{1}{\text{th}\Phi} - \frac{1}{\Phi}\right) \quad (2.14)$$

où X est le degré de gazéification du solide et Φ est un paramètre défini comme :

$$\Phi = \phi\sqrt{1 - X} \quad (2.15)$$

où est appelé critère de Thiele, caractéristique du système réactionnel. Il représente l'effet de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion du gaz :

$$\phi = L\sqrt{\frac{kC_s}{D_{eff}}} \quad (2.16)$$

où L est le rayon du grain sphérique, k est la constante cinétique de la réaction et C_s est la concentration initiale du solide.

La réactivité du coke sera donc fonction des paramètres intrinsèque au solide, comme les types de carbone présents dans son squelette, sa porosité et la tortuosité de son réseau poreux, mais aussi de la température de réaction, de la composition du gaz réactif et de la pression totale du système réactionnel. Par la suite nous étudierons l'influence de ces différents paramètres sur la vitesse de gazéification d'un morceau de coke.

2.3. Techniques et appareillages expérimentaux

2.3.1. Analyse immédiate

L'analyse immédiate des échantillons de coke étudiés, plus précisément leur taux de cendres et leur teneur résiduelle en matières volatiles, a été faite selon les normes internationales ISO [58, 59].

2.3.2. Porosimétrie au mercure

Pour mesurer la porosité, la masse volumique apparente et celle du squelette carboné des cokes et établir la distribution de taille des pores, nous avons utilisé un porosimètre Micromeritics PoreSizer 9320, avec une limite maximale de pression de 207 MPa, ce qui permet de mesurer des tailles de pores dans la gamme 360 à 0,006 µm. Le principe de cette technique est présenté en détail dans l'Annexe 1.

2.3.3. Analyse microtexturale

L'analyse microtexturale des cokes a été faite qualitativement par microscopie optique, sur un microscope métallographique Reichert-Jung MeF3, en lumière réfléchie polarisée ou non, avec un grandissement maximal de 1000 fois.

2.3.4. Thermogravimétrie (TG)

Pour mesurer la vitesse de gazéification des cokes nous avons utilisé la thermogravimétrie (TG), dont le principe est rappelé en détail dans l'Annexe 1.

Pour notre travail nous avons utilisé une thermobalance Netzsch STA 409 PC Luxx (Figure 2.3). L'appareil est constitué d'un four cylindrique mobile et d'une microbalance électromagnétique à compensation de puissance, où l'échantillon est soutenu verticalement. La chambre du réacteur est un tube en alumine (Al_2O_3) de 25 mm de diamètre. Les thermocouples de régulation de la température du four et de l'échantillon sont du type S (Pt/PtRh). Les températures de travail du four sont comprises entre 25 et 1500 ℃, les vitesses de chauffage et de refroidissement maximales d'environ 30 K/min. Le débit total de gaz à l'entrée du système est contrôlé par trois rotamètres à bille, branchés à des bouteilles qui contiennent des différents types de gaz, ce qui permet de régler la composition du flux gazeux. L'existence d'écrans thermiques entre l'entrée des gaz et le porte-échantillon permet d'éliminer en grande partie les erreurs dues à la convection gazeuse.

2.4. Réducteurs étudiés

Dans ce chapitre, nous étudions 8 cokes métallurgiques couramment utilisés chez Vale S. A. dans la production des alliages de manganèse dans le four électrique à arc immergé. Ils proviennent de différentes usines du groupe et font partie d'un ensemble plus grand de cokes qui ont été analysés tout au long de la thèse (voir Tableau A4.1 dans l'Annexe 4). En outre, nous étudions 6 semi-cokes, dont 3 sont produits industriellement et 3 autres d'origine inconnue, qui ont été trouvés dans certains échantillons, mélangés au coke métallurgique.

Ensuite, nous choisissons trois réducteurs représentatifs de l'ensemble pour la détermination des constantes cinétiques qui seront employées ultérieurement dans un modèle de gazéification d'un morceau de coke.

(a)

(b)

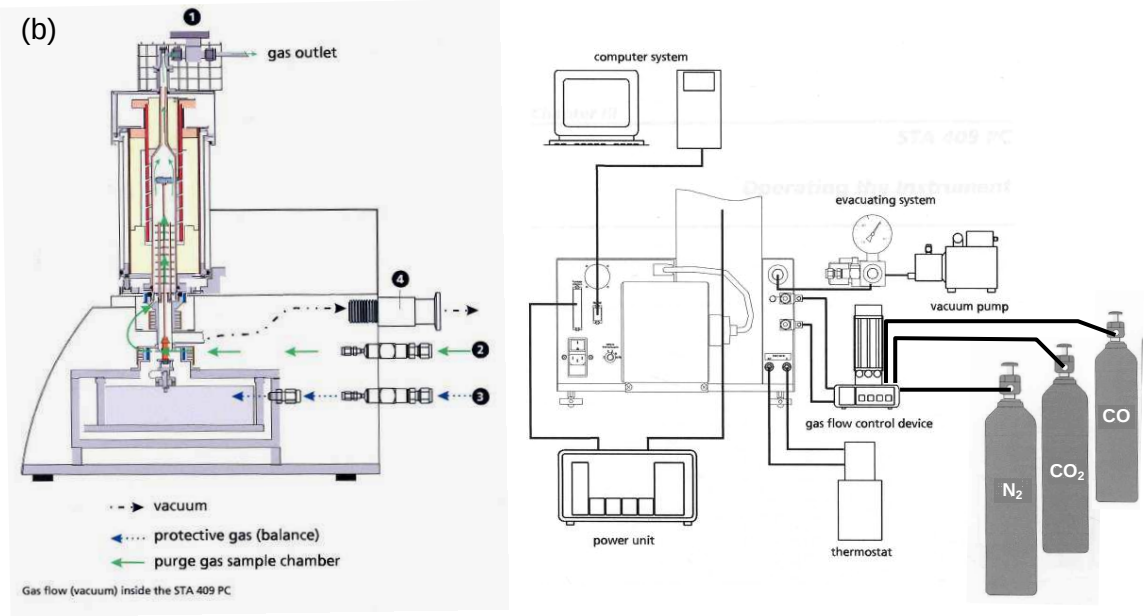


Figure 2.3. La thermobalance : (a) photo, (b) schéma de l'appareillage.

2.4.1. Préparation des échantillons

2.4.1.1. Échantillons pour les mesures de porosité par injection de mercure

La porosimétrie au mercure a été réalisée sur des morceaux de cokes découpés à partir de grains de tailles supérieures. La masse de l'échantillon et le volume du pénétromètre utilisé ont été choisis de sorte que le volume des pores de l'échantillon ne dépasse pas 90 % ou soit inférieur à 25 % du volume de mercure disponible dans le capillaire du pénétromètre pour être introduit par l'augmentation de pression. Pour cela, nous avons estimé le volume des pores de l'échantillon à partir des valeurs de masse volumique apparente et de porosité publiées dans la littérature pour chaque type de réducteur étudié.

2.4.1.2. Échantillons pour l'analyse microtexturale

Pour l'analyse microtexturale, les morceaux de coke sont enrobés dans de la résine époxy et polies avec de la pâte diamantée à 9, 3 et 1 µm.

2.4.1.3. Échantillons pour les mesures de vitesse de gazéification

Les mesures de vitesse de gazéification des cokes et semi-cokes ont été réalisées sur des plaquettes découpées dans des gros morceaux, en utilisant une tronçonneuse à scie diamantée. Les dimensions des plaquettes ont varié de la façon suivante : (15 – 20) x (10 – 15) x (2 – 3) mm. La taille et la forme des échantillons ont été choisies de manière à éliminer au maximum les effets des transferts massique et thermique et à faciliter la simulation numérique de la gazéification. La Figure 2.4 montre la photographie d'une plaquette de coke placée sur le porte-échantillon de la thermobalance.

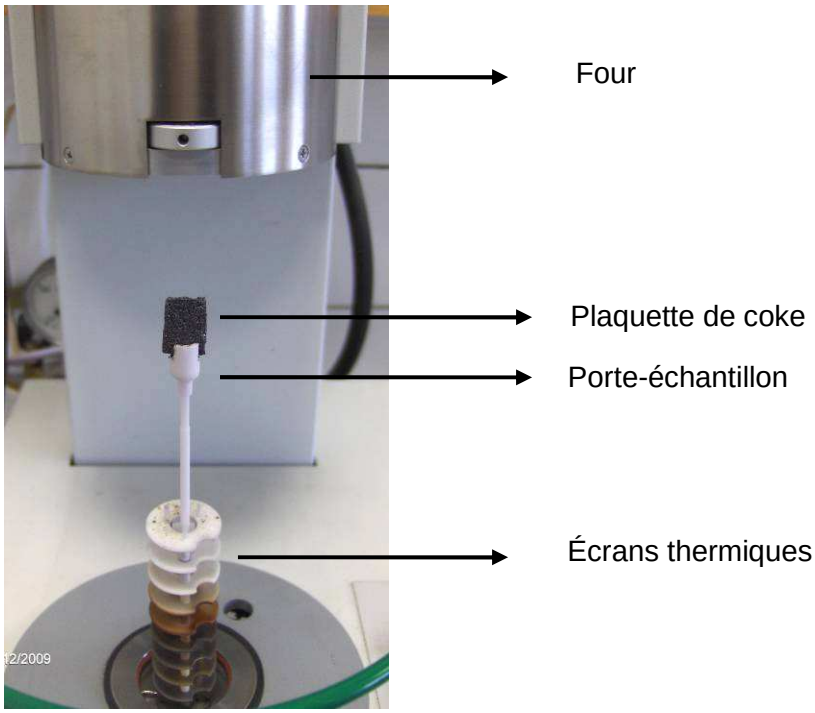


Figure 2.4. Photographie d'une plaquette de coke placée sur le porte-échantillon.

2.5. Protocole expérimental pour les mesures de vitesse de gazéification

Dans les essais thermogravimétriques, nous mesurons la vitesse de gazéification du coke (ou semi-coke) à plusieurs températures différentes sur un même échantillon, qui est préalablement étuvé à 105 °C, pour éliminer son humidité. Avant chaque essai, la masse et les dimensions de la plaquette sont mesurées. Après la mise en place de la plaquette sur le porte-échantillon, le réacteur est fermé et nous faisons le vide à l'intérieur de la thermobalance jusqu'à -0,1 MPa. L'appareil est ensuite rempli d'azote jusqu'à la pression atmosphérique. Puis, nous imposons un flux d'azote fixé à 50 mL/min et le four est mis en marche. Le cycle thermique imposé à l'échantillon est composé des étapes suivantes :

1. chauffage à 30 K/min jusqu'à 1100 °C ;
2. palier isotherme à 1100 °C pendant 10 min ;
3. refroidissement à 30 K/min jusqu'à 800 °C ;
4. série de paliers isothermes à 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 et 1100 °C ;
5. refroidissement à 30 K/min jusqu'à la température ambiante.

L'étape 2 est réalisée pour éliminer les matières volatiles résiduelles du coke. Dès que le cycle atteint l'étape 4, le flux d'azote est remplacé par le flux du gaz réactif (CO_2 pur, CO_2-N_2 ou CO_2-CO) avec un débit total de 300 mL/min. La durée de chaque palier isotherme pendant cette étape est choisie selon la réactivité du réducteur, la température et la composition du gaz réactif, pour que le degré de gazéification de l'échantillon ne dépasse pas 30 % de sa masse initiale. A la fin de cette étape, le flux du gaz réactif est remplacé par un flux d'azote à 50 mL/min. La composition du gaz réactif reste constante pendant un essai. Nous utilisons des mélanges gazeux dont la concentration en CO_2 est comprise entre 10 et 100 % en volume, avec une pression totale égale à la pression atmosphérique.

2.6. Résultats

2.6.1. Caractéristiques des réducteurs étudiés.

Les caractéristiques des réducteurs étudiés sont présentées dans le Tableau 2.1. Le coke A a été produit dans une cokerie colombienne. Les cokes B, C et F proviennent de Chine. Les cokes D et E ont été produits en France, dans les cokeries HBL. Les cokes G provient de Pologne et le coke H de Russie. Les semi-cokes industriels, produits spécialement pour l'élaboration de ferroalliages, sont désignés par "IC". IC1 et IC2 ont été produits en France et IC3 en Pologne. "MC" désigne les semi-cokes qui ont été trouvés dans les lots de coke métallurgique provenant de Chine. MC1 et MC2 ont été trouvés mélangés au coke B et MC3 au coke F. Les morceaux de semi-coke ont été distingués des morceaux de coke métallurgique à l'œil nu, selon leur aspect de surface, et ensuite, ils ont été séparés

à la main. Nous ne disposons pas d'information concernant les charbons utilisés dans la production de ces réducteurs.

Tableau 2.1. Les caractéristiques des réducteurs étudiés.

Échantillon	*Cendres* % en masse	*MV* % en masse	*Porosité* % en volume	ρ_{app} g/cm^3	ρ_s g/cm^3
A	11,5	1,5	34	1,08	1,78
B	11,2	2,0	37	1,16	1,83
C	11,2	0,3	37	1,18	1,86
D	8,4	0,5	34	1,25	1,90
E	9,5	1,0	34	1,22	1,86
F	11,1	2,0	33	1,20	1,81
G	9,2	1,0	44	1,01	1,83
H	13,4	2,0	38	1,10	1,77
IC1	6,3	3,0	56	0,62	1,41
IC2	2,6	4,0	55	0,66	1,48
IC3	4,1	5,5	35	0,92	1,41
MC1	6,5	7,0	59	0,67	1,62
MC2	20,1	15,0	17	1,36	1,63
MC3	8,8	4,5	11	1,28	1,43

ρ_{app} = masse volumique apparente.

ρ_s = masse volumique du squelette carboné.

MV = teneur résiduelle en matières volatiles.

2.6.1.1. Analyse immédiate

Le taux de cendres des cokes est compris entre 8,4 et 13,4 %, tandis que leur teneur résiduelle en matières volatiles varie de 0,3 à 2,0 %. En comparaison avec les cokes, les semi-cokes industriels ont un taux de cendres plus bas, compris entre 2,6 et 6,3 %, mais leur teneur résiduelle en matières volatiles est plus élevée, comprise entre 3,0 et 5,5 %. Le taux de cendres des semi-cokes chinois est compris entre 6,5 et 20,1 %, tandis que leur teneur résiduelle en matières volatiles est comprise entre 4,5 et 15,0 %.

2.6.1.2. Porosité et distribution de taille des pores

La porosité ouverte des cokes métallurgiques étudiés est comprise entre 33 et 44 %, tandis que celle des semi-cokes varie beaucoup plus, allant de 11 à 59 %, comme nous voyons dans le Tableau 2.1. Selon cette caractéristique, les semi-cokes MC2 et MC3 peuvent être considérés comme des semi-cokes denses, avec une faible porosité, ce qui les distingue des semi-cokes IC1, IC2 et MC1, qui présentent une porosité plus élevée, due à un fort gonflement de la masse fondue lors de la pyrolyse du charbon de départ, ce qui les rend plus poreux que les cokes métallurgiques. La masse volumique du squelette carboné des cokes est plus grande que celle du squelette carboné des semi-cokes, ce qui peut être un indice de la présence d'une porosité fermée plus élevée dans ces derniers.

Les courbes de distribution de taille des pores pour tous les réducteurs étudiés sont présentées à la Figure 2.5. Nous voyons que la porosité élevée des semi-cokes gonflés est due à la présence des trous et des pores de taille supérieure à 10 µm. Le diamètre moyen des pores peut être calculé selon l'équation suivante :

$$\bar{d}_p = \frac{\int_{d_{p\min}}^{d_{p\max}} d_p f_V\left(d_p\right) dd_p}{V_p} \tag{2.17}$$

où d_p est le diamètre équivalent des pores, $f_V\left(d_p\right)dd_p$ est le volume total des pores qui ont des diamètres entre d_p et $d_p + dd_p$ et V_p est le volume total des pores. Appliquées à des données discrètes, l'équation (2.17) devient :

$$\bar{d}_p = \frac{\sum_{d_{p\min}}^{d_{p\max}} d_p f_V\left(d_p\right) dd_p}{V_p} \tag{2.18}$$

Si on considère que les pores sont cylindriques, leur surface interne totale peut être calculée par l'équation ci-dessous :

$$S_p = \frac{4V_p}{\bar{d}_p} \tag{2.19}$$

Le Tableau 2.2 montre les valeurs calculées pour le diamètre moyen des pores, leur surface interne et le volume total de pores, pour tous les réducteurs étudiés. Nous voyons qu'ils ont des diamètres moyens des pores comparables, mais la surface interne totale des pores pour les semi-cokes est de 2 à 5,5 fois plus grande que celle trouvée pour les cokes, à l'exception du semi-coke MC3. Il faut remarquer ici que ces valeurs correspondent à la porosité ouverte des réducteurs étudiés et que l'on suppose que les pores sont cylindriques.

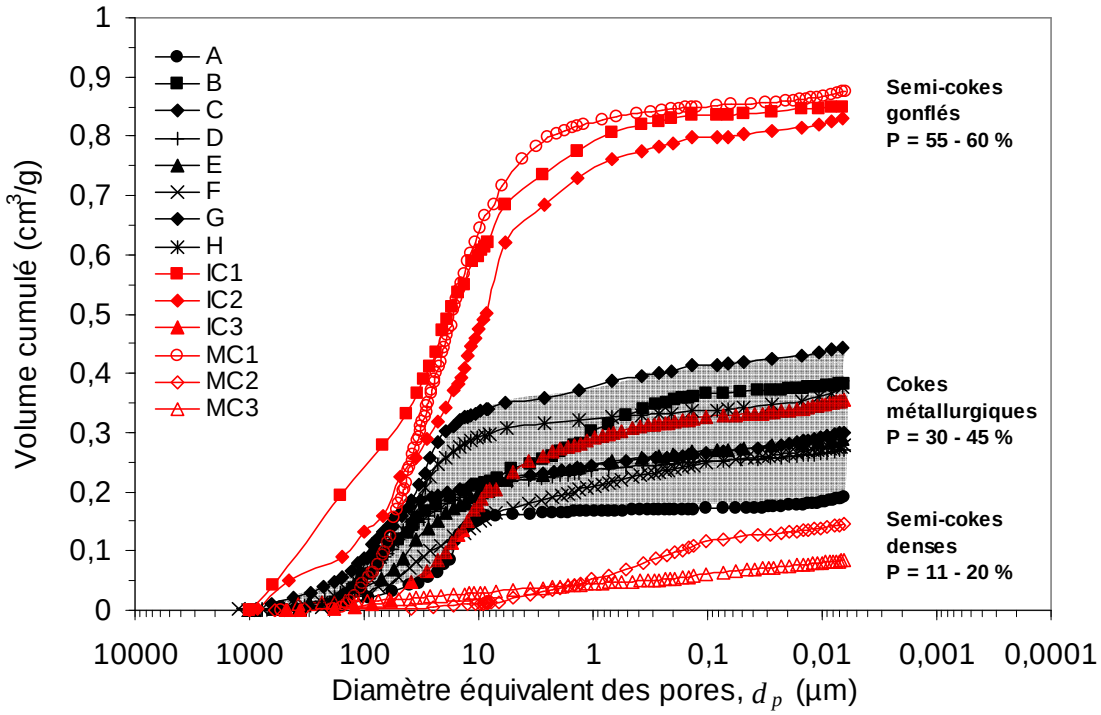


Figure 2.5. Distribution de taille des pores pour les réducteurs étudiés.

Tableau 2.2. Diamètre moyen des pores, leur surface interne totale et le volume total des pores, pour tous les réducteurs étudiés.

Échantillon	$\bar{d}_p$ µm	S_p cm²/g	V_p cm³/g
A	57,28	0,02	0,31
B	41,56	0,03	0,32
C	51,82	0,03	0,31
D	46,91	0,03	0,27
E	46,05	0,03	0,28
F	37,16	0,03	0,28
G	53,90	0,04	0,43
H	46,00	0,03	0,35
IC1	66,22	0,06	0,88
IC2	55,07	0,06	0,83
IC3	20,98	0,08	0,38
MC1	31,28	0,11	0,88
MC2	7,90	0,06	0,13
MC3	64,82	0,01	0,10

2.6.1.3. Microtexture

Les Figures 2.6 et 2.7 sont des micrographies optiques des cokes et semi-cokes. Elles montrent les microtextures typiquement trouvées dans ces réducteurs.

Le coke E (Figure 26 (a) et (b)) présente une microtexture composée d'une phase liante anisotrope qui englobe de nombreuses particules d'inertes. Nous voyons le même type de microtexture pour le coke H (Figure 26 (c) et (d)), mais les particules d'inertes sont beaucoup plus grandes.

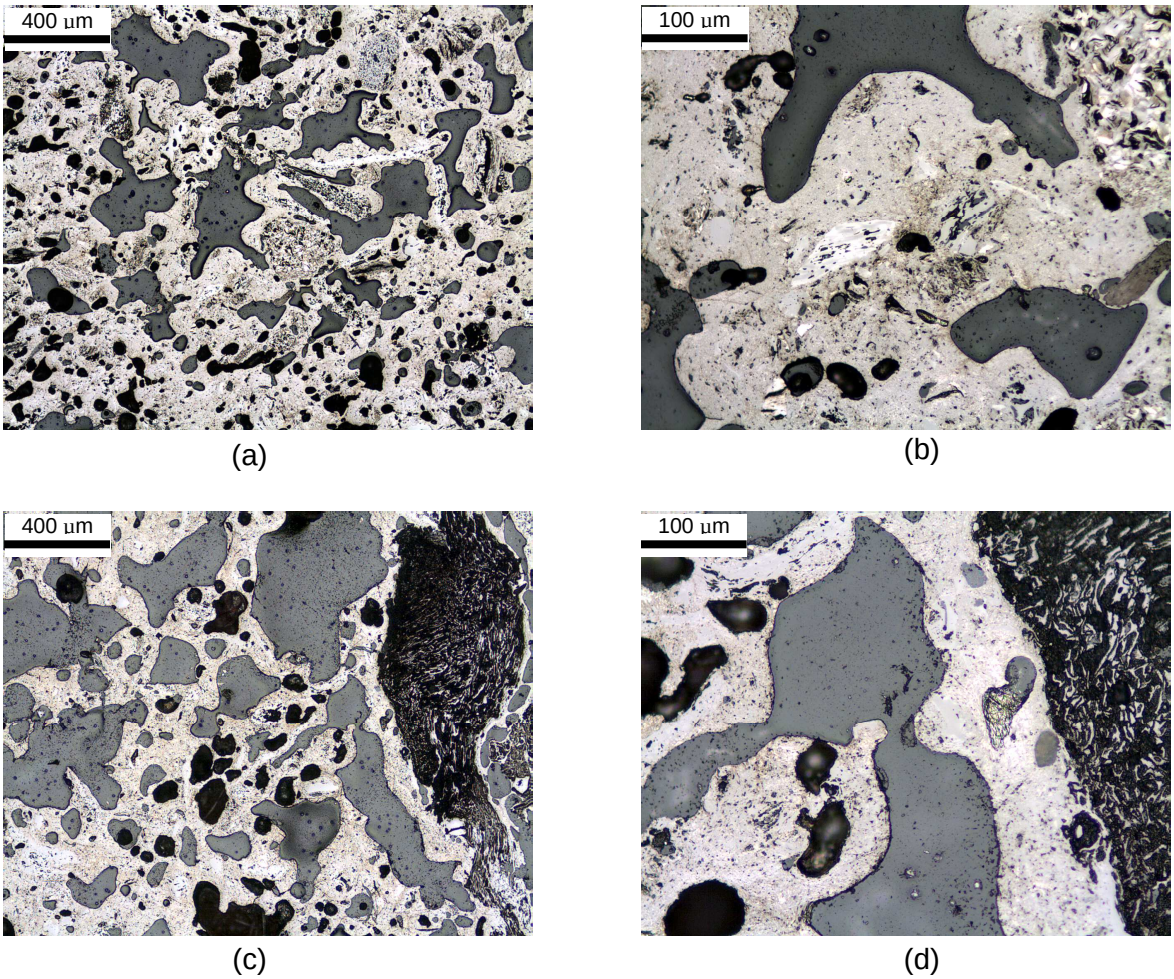


Figure 2.6. Micrographies optiques de la microtexture des cokes : (a) et (b) coke E, (c) et (d) coke H.

Le semi-coke IC1 (Figure 2.7 (a) et (b)) présente une microtexture essentiellement isotrope, qui englobe des bandes d'inertinite et semi-fusinite. Nous pouvons remarquer que les pores sont généralement bien ronds et que les petits pores sont enfermés dans la paroi des gros pores. Ce genre de texture résulte de la carbonisation de la vitrinite présente dans des charbons de bas rang. Le semi-coke MC2 (Figure 2.7 (c) et (d)) est très riche en inertinite, avec une texture qui résulte de la carbonisation d'un charbon de rang élevé (teneur en matières volatiles basse). Par les micrographies de ce semi-coke, nous pouvons voir

clairement la présence de grosses fissures formées pendant la carbonisation du morceau de charbon de départ à haute température.

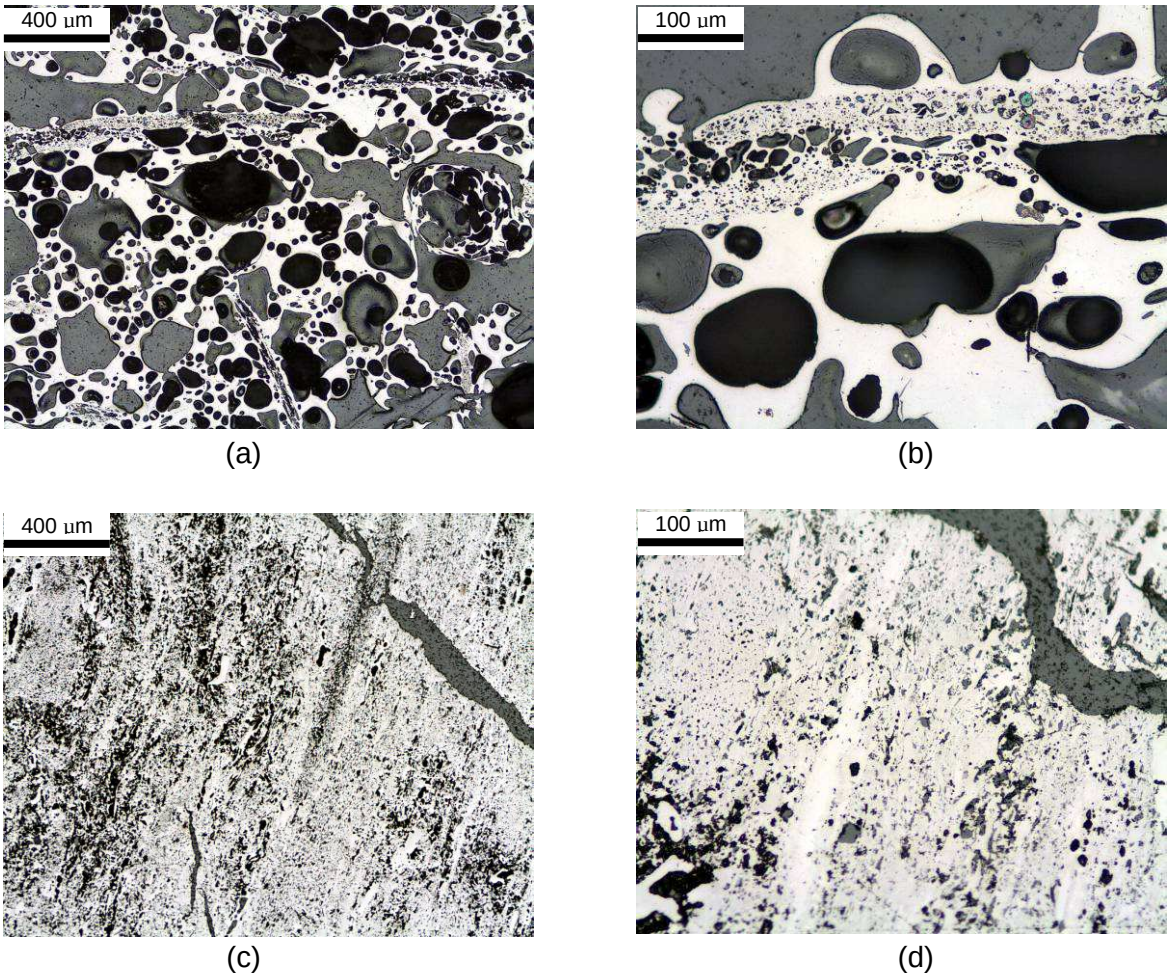


Figure 2.7. Micrographies optiques de la microtexture des semi-cokes : (a) et (b) semi-coke IC1, (c) et (d) semi-coke MC2.

2.6.2. Vitesse de gazéification

2.6.2.1. Vitesse de gazéification des différents réducteurs étudiés

La Figure 2.8 montre des courbes thermogravimétriques typiques, obtenues pendant la gazéification par le CO_2 pur de plaquettes des cokes E et H et du semi-coke IC1 à 1100 °C. Nous observons une légère perte de masse pendant le chauffage sous azote, due au dégagement de matières volatiles résiduelles. Au bout de 10 min à 1100 °C sous N_2, la masse reste constante. Après l'introduction du CO_2, nous observons une perte de masse continue due à la réaction de Boudouard.

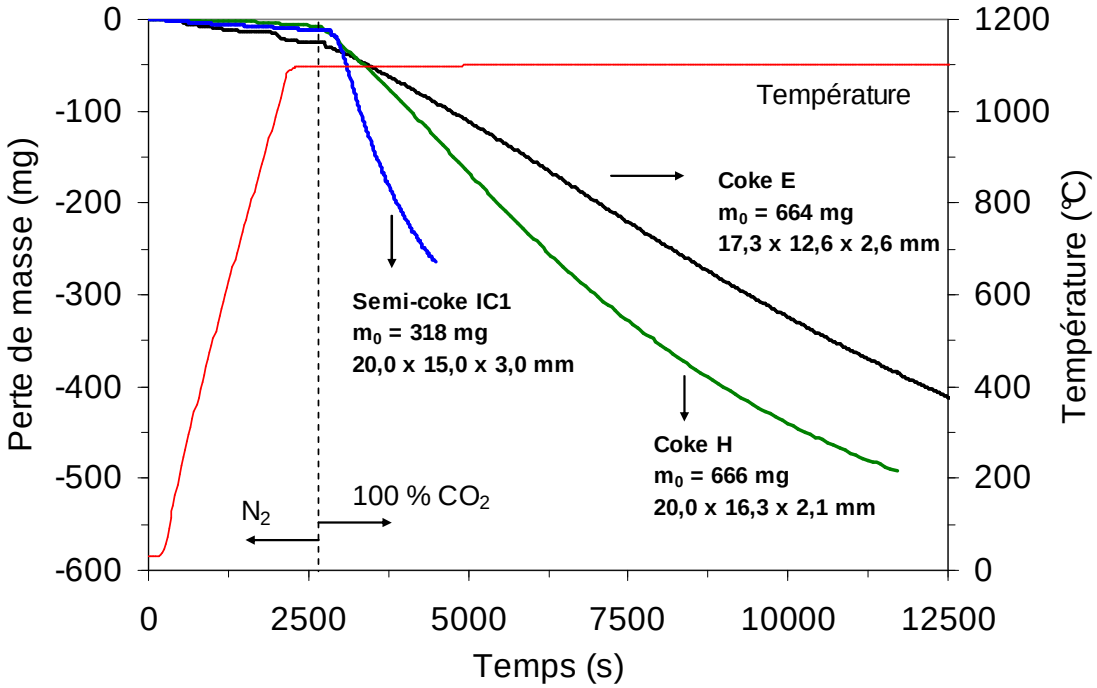


Figure 2.8. Courbes thermogravimétriques typiques, obtenues pendant la gazéification des plaquettes des cokes E et H et du semi-coke IC1 à 1100 °C sous CO_2 pur.

Le degré de gazéification du réducteur est calculé par l'équation suivante :

$$X = \frac{(m_i - m)}{m_0} \tag{2.20}$$

où m_i est la masse de l'échantillon au début de la réaction, m sa masse instantanée et m_0 sa masse initiale. Le degré de gazéification des réducteurs en fonction du temps de réaction est montré sur la Figure 2.9. La vitesse de réaction reste quasiment constante jusqu'à $X = 0,30$. Nous voyons également la différence de réactivité entre les réducteurs, le semi-coke IC1 étant le plus réactif et le coke E le moins réactif parmi les matériaux carbonés présentés sur cette figure.

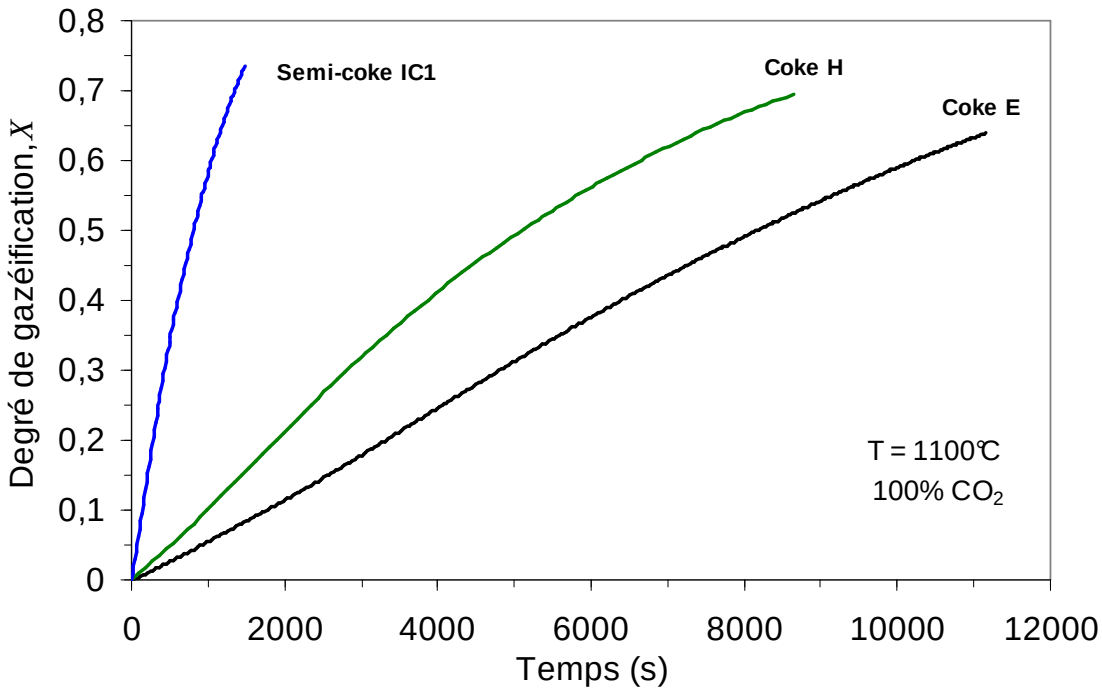


Figure 2.9. Degré de gazéification des réducteurs en fonction du temps.

Compte tenu de ce fait, pour mesurer la vitesse de gazéification des réducteurs à plusieurs températures différentes sur un même échantillon, nous avons pris la précaution de ne pas gazéifier l'échantillon au-delà de 30 % de sa masse initiale. La Figure 2.10 montre une courbe thermogravimétrique typique, obtenue lors de la gazéification d'une plaquette du coke A à différentes températures sous CO_2 pur. Nous voyons que, pendant l'étape de gazéification, la pente de la courbe de perte de masse change avec la température, mais qu'elle reste constante durant les paliers isothermes. Nous calculons la vitesse initiale de gazéification des réducteurs à chaque température par l'équation suivante :

$$r_g = -\frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt} \quad \left(s^{-1}\right) \tag{2.21}$$

où r_g est la vitesse de gazéification du réducteur, m_0 est la masse initiale de l'échantillon et dm/dt est la pente de la courbe de perte de masse en fonction du temps à une température donnée.

Pour évaluer la dispersion des valeurs de la vitesse de gazéification calculées par la procédure décrite ci-dessus, nous avons réalisé plusieurs essais sur des échantillons différents d'un même coke, dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus pour le coke H sont présentés dans le diagramme d'Arrhenius de la Figure 2.11. Pour les essais 1, 2 et 3 nous avons mesuré la vitesse de gazéification du coke à différentes températures sur un même échantillon, selon la procédure décrite au § 2.5.1, en utilisant des plaquettes coupées dans des différents morceaux de coke. Pour l'essai 4, nous avons utilisé un échantillon différent pour chaque température. Les valeurs respectives de la température

et de la vitesse de gazéification sont également présentées au Tableau 2.3. Nous voyons que les résultats obtenus par les différents essais s'accordent bien, avec une dispersion de ± 15 %, ce qui est satisfaisant vis-à-vis de la large gamme des vitesses de gazéification mesurées pour les différents réducteurs étudiés.

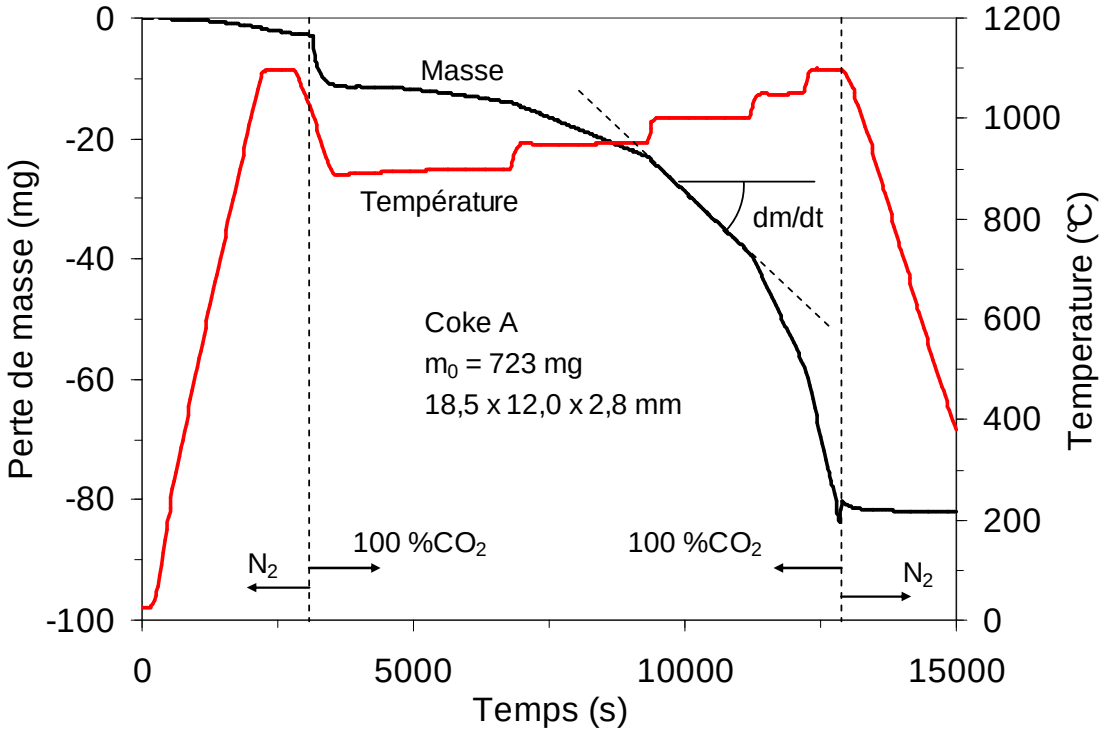


Figure 2.10. Courbe thermogravimétrique pour la gazéification du coke A.

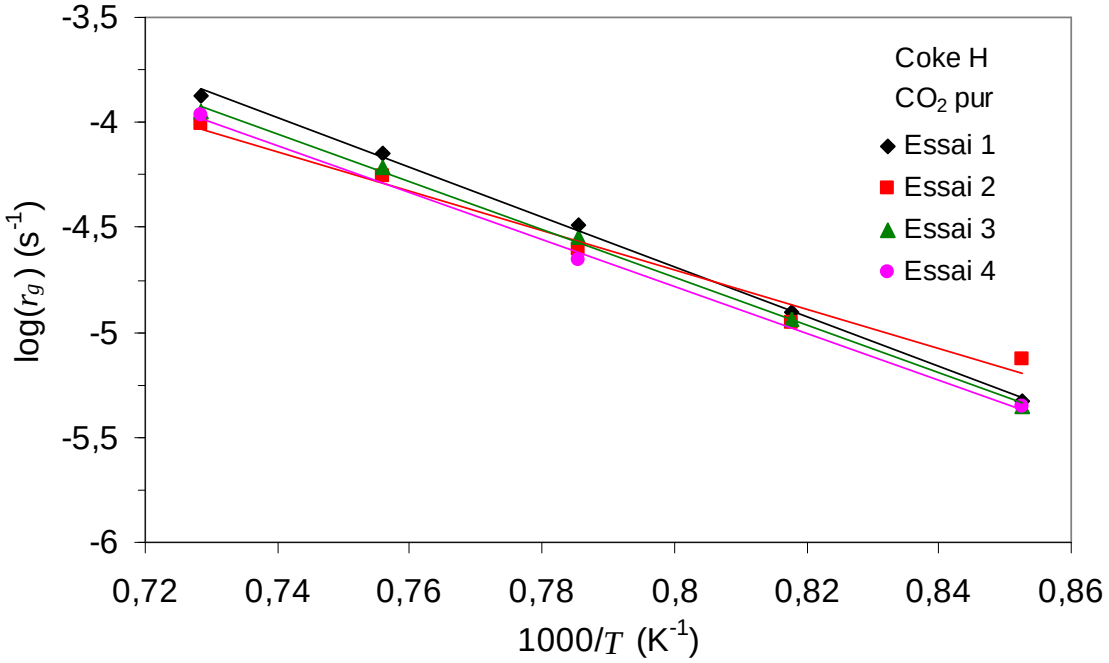


Figure 2.11. Vitesse de gazéification du coke H en CO_2 pur en fonction de la température, pour quatre essais différents sous les mêmes conditions expérimentales.

Tableau 2.3. Valeurs de la vitesse de gazéification du coke H obtenues par quatre essais différents sous les mêmes conditions expérimentales.

Température ℃	Vitesse de gazéification (r_g) 10^{-5} s^{-1}					
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Moyenne	Écart type
900	0,47	0,75	0,44	0,44	0,53	0,15
950	1,26	1,11	1,15	-	1,17	0,08
1000	3,24	2,49	2,82	2,23	2,70	0,44
1050	7,06	5,51	6,05	-	6,21	0,79
1100	13,40	9,79	11,20	10,80	11,30	1,52

Les valeurs des énergies d'activation apparentes trouvées sont présentées dans le tableau 2.4. Nous voyons qu'elles présentent une dispersion plus petite, d'environ 10 %.

Tableau 2.4. Valeurs d'énergie d'activation apparente obtenues pour le coke H par quatre essais différents sous les mêmes conditions expérimentales.

Énergie d'activation apparente kJ/mol					
Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Moyenne	Écart type
226	180	218	213	210	20

2.6.2.2. Influence de la température sur la vitesse de gazéification des réducteurs

La Figure 2.12 montre l'influence de la température sur la vitesse de gazéification en CO_2 pur entre 900 et 1100 ℃, pour tous les réducteurs étudiés. Comme référence, nous ajoutons les vitesses de gazéification pour le graphite et le charbon de bois, mesurées dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats montrent que les semi-cokes sont plus réactifs que les cokes dans l'intervalle de température étudié. Les vitesses de gazéification de cokes A et B sont comparables et sont les plus faibles. Les semi-cokes IC1, IC2 et MC1 présentent les plus fortes vitesses de gazéification parmi les réducteurs étudiés. Ces valeurs sont situées entre celles trouvées pour le graphite et pour le charbon de bois.

Le Tableau 2.5 montre les valeurs des énergies d'activation apparentes calculées à partir de la pente de la droite obtenue par régression linéaire en utilisant les points présentés sur la Figure 2.12. Nous voyons que les cokes et semi-cokes présentent des énergies d'activation similaires, celles des cokes variant entre 180 et 246 kJ/mol et celles des semi-cokes variant entre 205 et 258 kJ/mol. L'énergie d'activation pour la gazéification du graphite est la plus élevée (282 kJ/mol) et celle pour le charbon de bois est la plus faible (159 kJ/mol).

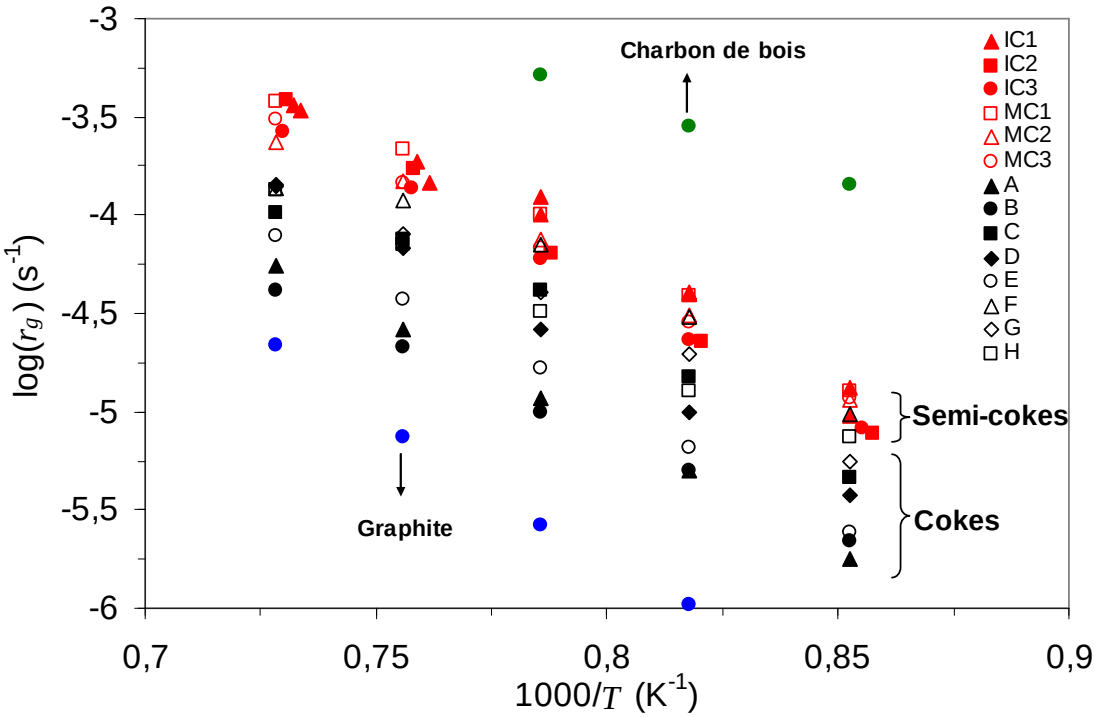


Figure 2.12. Vitesse de gazéification en CO_2 pur en fonction de la température, pour tous les réducteurs étudiés.

Tableau 2.5. Valeurs d'énergie d'activation apparente (E_a) de la gazéification du carbone par CO_2 pur pour tous les réducteurs étudiés.

Type de carbone	Echantillon	E_a kJ/mol
Coke	A	229
	B	195
	C	212
	D	246
	E	233
	F	180
	G	213
	H	210
Semi-coke	IC1	234
	IC2	258
	IC3	233
	MC1	229
	MC2	205
	MC3	219
Graphite		282
Charbon de bois		159

2.6.2.3. Influence du débit de gaz sur la vitesse de gazéification des réducteurs

Pour étudier l'influence du transport externe de masse sur la vitesse de gazéification des réducteurs, nous avons fait varier le débit de gaz pendant certains essais. Les résultats obtenus pour le semi-coke IC1 en CO_2 pur à trois températures différentes sont présentés sur la Figure 2.13. Nous voyons qu'au-delà de 100 cm^3/min le débit de gaz n'exerce pratiquement plus d'influence sur la vitesse de gazéification du carbone, pour les trois températures étudiées. Comme nos mesures sont faites avec un débit total de gaz à l'entrée du réacteur égal 300 cm^3/min et que le semi-coke IC1 est l'un des matériaux les plus réactifs que nous étudions, nous pouvons considérer que le transport externe de masse n'a pas influencé les valeurs de vitesse de gazéification trouvées pour les réducteurs étudiés dans ce travail.

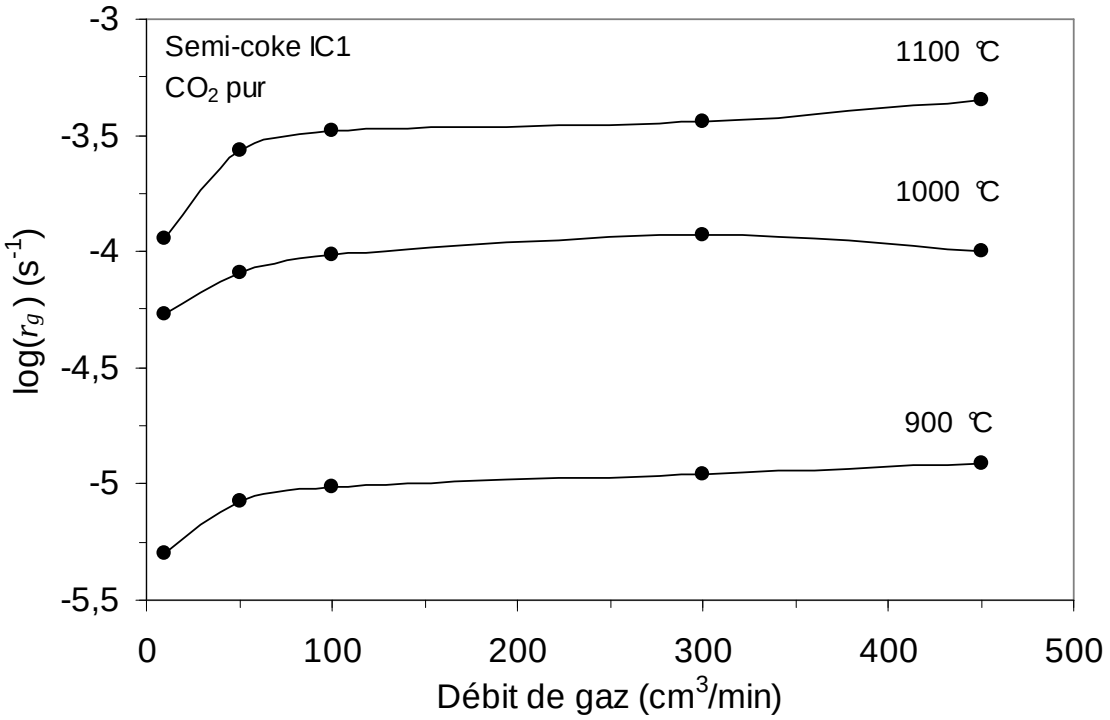


Figure 2.13. Influence du débit de gaz sur la vitesse de gazéification du semi-coke IC1 à différentes températures.

2.6.2.4. Influence de la taille de l'échantillon sur la vitesse de gazéification des réducteurs

Pour étudier l'influence de la taille de l'échantillon sur la vitesse de gazéification des réducteurs, nous avons fait varier les dimensions des morceaux utilisés. Pour mesurer les vitesses de gazéification sur des échantillons très fins, nous avons utilisé des poudres de différentes granulométries. Nous avons pris la précaution de gazéifier une fine couche de poudre (50 - 100 mg) pour éliminer l'influence de la résistance à la diffusion du CO_2 dans le lit granulaire ainsi formé. Les dimensions des échantillons utilisés et leur vitesse de gazéification correspondante par CO_2 pur à 1100 ℃, pour le coke H et pour le semi-coke

IC1, sont présentées dans le Tableau 2.6. Ces résultats sont présentés sur le graphique de la Figure 2.14 en fonction de la longueur caractéristique des échantillons (L_c), qui est définie comme le rapport entre le volume apparent et la surface externe des morceaux. Le choix de L_c s'explique par le fait que pour arriver au cœur du morceau, le CO_2 doit diffuser dans le volume apparent du solide par son réseau poreux, à partir de sa surface externe. Dans le cas des poudres, nous avons calculé leurs longueurs caractéristiques en supposant que les grains sont sphériques avec un diamètre égal à la taille moyenne des grains dans la fourchette granulométrique respective. Cette façon de présenter les résultats rend leur analyse plus simple, puisque les échantillons n'ont pas tous la même forme géométrique, étant parfois des petits grains, des morceaux carrés ou des morceaux sphériques. Cette hétérogénéité des formes géométriques est due au fait que le semi-coke IC1 est très fragile, ce qui rend difficile sa mise en forme. Mais comme ce semi-coke est issu de la carbonisation d'un charbon gonflant, avec une bonne plasticité, ses morceaux sont parfois quasiment sphériques.

Tableau 2.6. Vitesse de gazéification en CO_2 pur à 1100 °C pour le coke H et pour le semi-coke IC1, pour différentes tailles d'échantillon.

Coke	Taille	Volume	Surface	L_c (mm)	r_g (s^{-1})
	mm	mm^3	mm^2	mm	10^{-5} s^{-1}
	0,2 - 0,3	0,01	0,20	0,04	12,5
	0,3 - 0,6	0,05	0,64	0,08	12,2
	0,6 - 0,8	0,18	1,54	0,12	10,5
H	0,8 - 1,0	0,38	2,54	0,15	11,5
	15,8 x 17,2 x 2,6	715	716	1,00	13,4
	17,6 x 16,5 x 6,0	1736	987	1,76	10,3
	13,5 x 13,5 x 13,5	2460	1094	2,25	6,21
	0,3 - 0,6	0,05	0,64	0,08	113
	0,8 - 1,0	0,38	2,54	0,15	120
IC1	20,0 x 15,0 x 3,0	900	810	1,11	71
	9,0	382	254	1,50	78,1
	17,0	2572	908	2,83	32,2

Nous voyons à la Figure 2.14 que la vitesse de gazéification des réducteurs commence à varier pour L_c > 1 mm. Comme les plaquettes utilisées dans notre travail présentent des longueurs caractéristiques d'environ 1 mm et que les mesures ont été faites à des températures égales ou inférieures à 1100 °C, nous pensons que la taille des échantillons n'a pas influencé les valeurs de vitesse de gazéification mesurées.

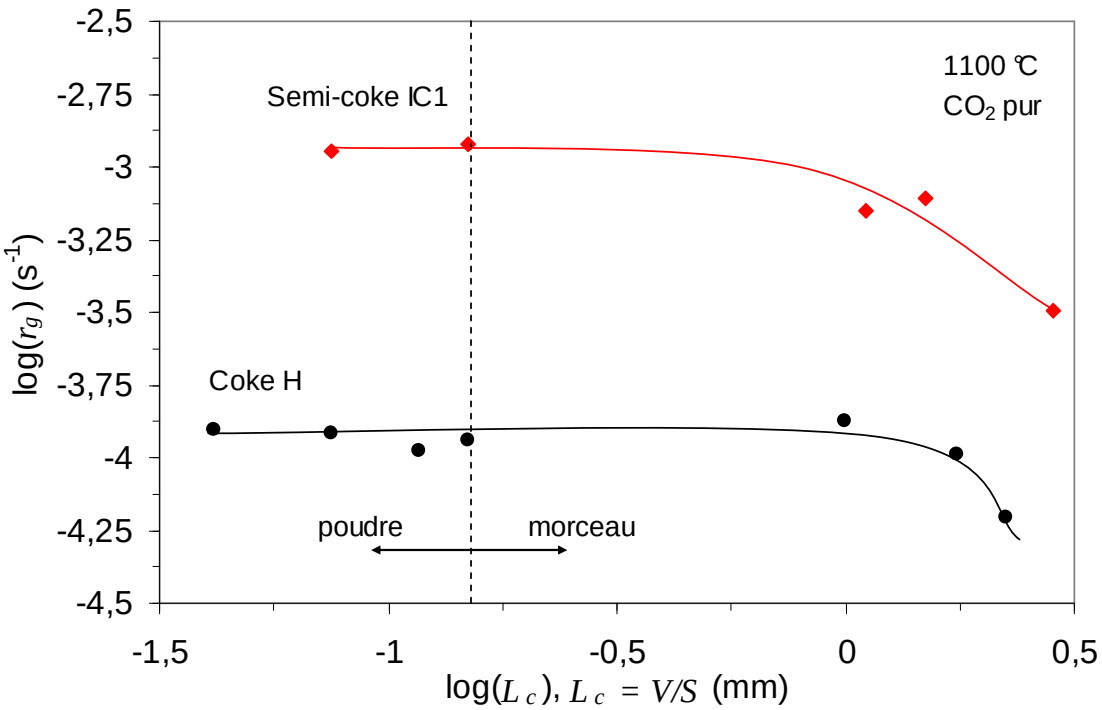


Figure 2.14. Vitesse de gazéification du carbone en fonction de la longueur caractéristique de l'échantillon, pour le coke H et pour le semi-coke IC1.

2.6.2.5. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification des réducteurs

L'influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification des réducteurs à différentes températures est présentée sur les Figures 2.15, 2.16 et 2.17, pour le coke E, coke H et semi-coke IC1, respectivement. L'effet ralentisseur provoqué par la dilution du CO_2 avec le CO augmente avec la diminution de la température, tandis que ce même effet provoqué par la dilution du CO_2 avec l'azote présente le même ordre de grandeur à toutes les températures étudiées pour un réducteur donné. Par exemple, pour le coke H, quand la concentration en azote augmente de 0 à 50 % en volume dans le mélange CO_2-N_2, la vitesse de gazéification diminue d'un facteur d'environ 1,5 à 950 et 1100 ℃. De l'autre côté, quand la concentration en monoxyde de carbone augmente de 0 à 50 % en volume dans le mélange CO_2-CO, la vitesse de gazéification du coke H diminue d'un facteur d'environ 11 à 950 ℃ et d'environ 3,5 à 1100 ℃. Nous voyons la m ême tendance pour le coke E et pour le semi-coke IC1. Dans la suite de notre travail, pour exprimer la vitesse de gazéification du réducteur en fonction de pressions partielles de CO_2 et CO, nous adopterons l'expression cinétique fournie par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, représentée par l'équation (2.4). Pour déterminer expérimentalement les constantes k_1, k_2 et k_3, nous utiliserons les valeurs des vitesses de gazéification obtenues avec des mélanges CO_2-N_2 et CO_2-CO, à plusieurs températures.

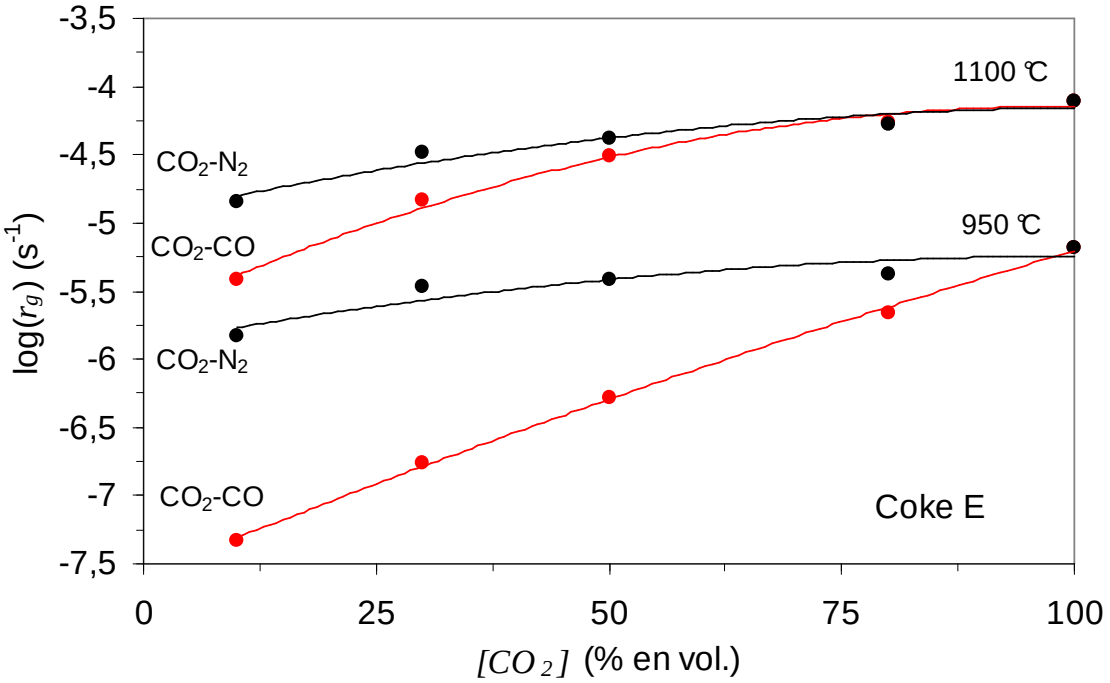


Figure 2.15. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification du coke E à différentes températures.

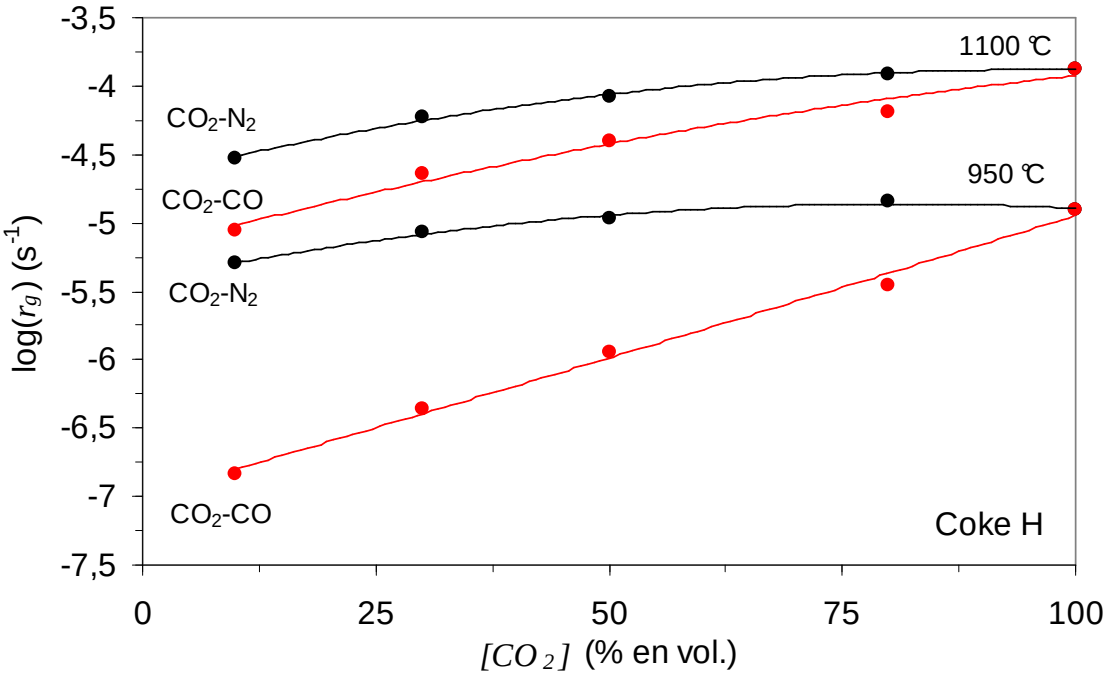


Figure 2.16. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification du coke H à différentes températures.

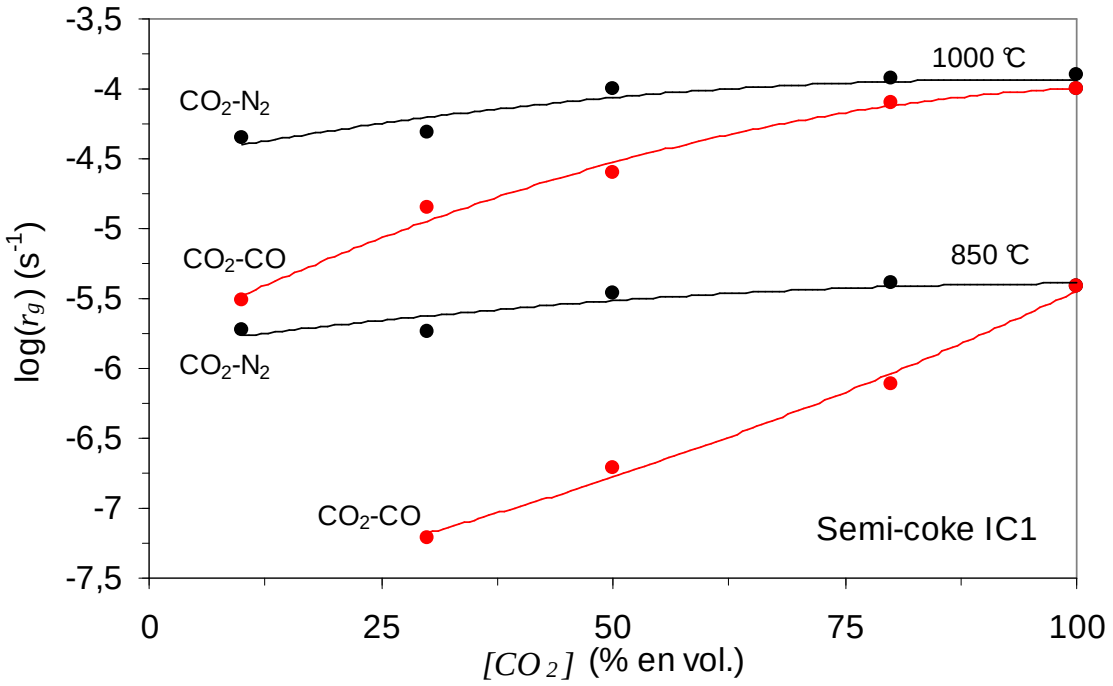


Figure 2.17. Influence de la composition du gaz sur la vitesse de gazéification du semi-coke IC1 à différentes températures.

2.6.3. Détermination expérimentale des constantes cinétiques

Pour déterminer les constantes cinétiques k_1, k_2 et k_3, l'équation (2.4) peut être réarrangée de la façon suivante :

$$\frac{1}{r_g} = \frac{1}{k_1}\left(\frac{1}{p_{CO_2}}\right) + \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right) + \frac{k_3}{k_1} \tag{2.22}$$

Si la concentration en CO dans le gaz est négligeable, l'équation (2.22) devient :

$$\frac{1}{r_g} = \frac{1}{k_1}\left(\frac{1}{p_{CO_2}}\right) + \frac{k_3}{k_1} \tag{2.23}$$

Un graphique où $1/r_g$ est mis en fonction de $1/p_{CO2}$ pour une température donnée, doit donner une droite dont la pente est égale à $1/k_1$ et l'ordonnée à l'origine est égale à k_3/k_1. Les Figures 2.18, 2.19 et 2.20 montrent ce type de graphique pour les cokes E et H et pour le semi-coke IC1, respectivement. Dans la limite de dispersion de résultats, nous voyons que les droites obtenues par ces graphiques sont en accord avec l'équation (2.23).

Pour déterminer la constante k_2, nous avons utilisé les résultats obtenus pour des mélanges CO_2-CO. Dans ce cas, l'équation (2.22) est mise sous la forme :

$$\frac{p_{CO_2}}{r_g} = \left(\frac{k_2 - k_3}{k_1}\right) p_{CO} + \frac{(1 + k_3)}{k_1} \tag{2.24}$$

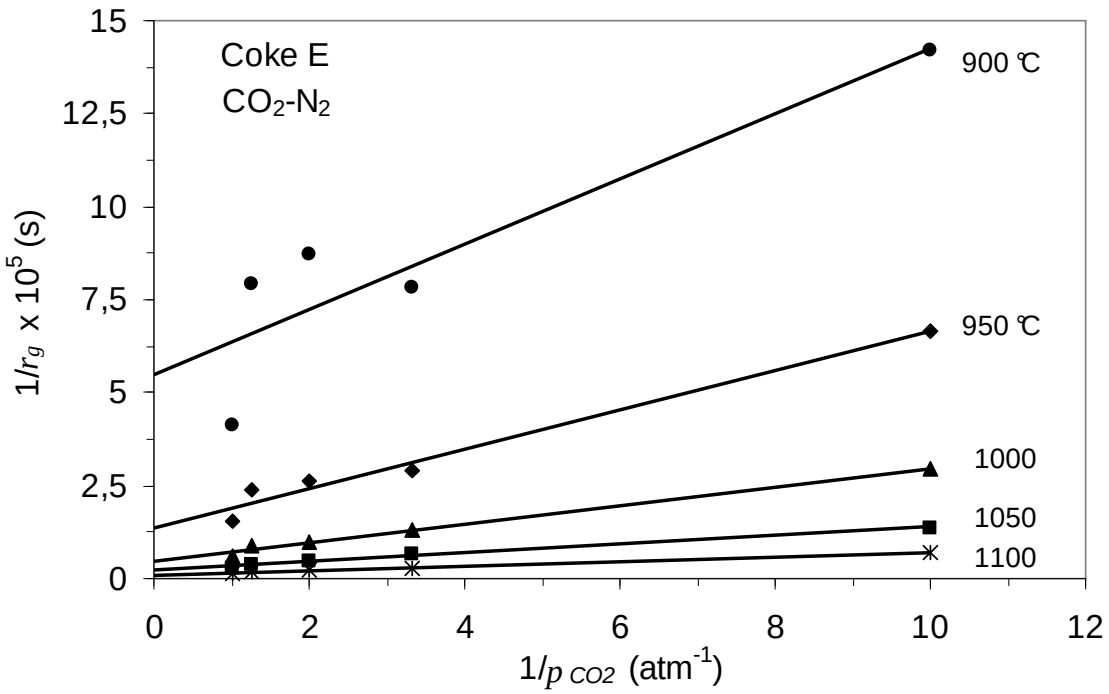


Figure 2.18. $1/r_g$ en fonction de $1/p_{CO2}$ pour la gazéification du coke E en CO_2-N_2.

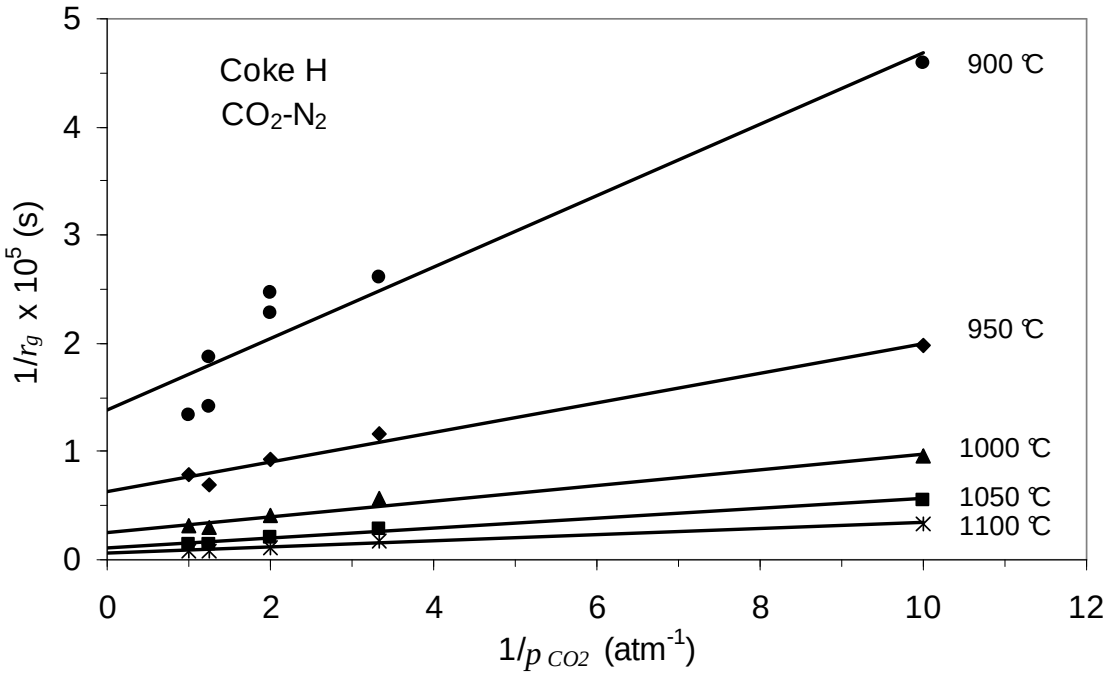


Figure 2.19. $1/r_g$ en fonction de $1/p_{CO2}$ pour la gazéification du coke H en CO_2-N_2.

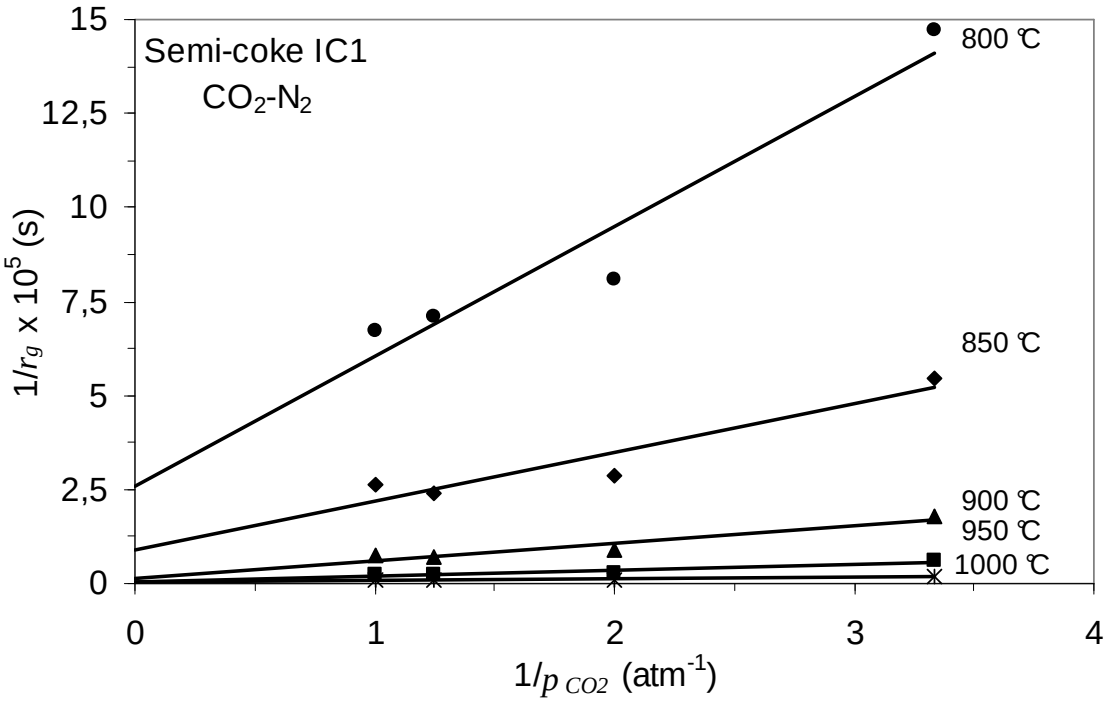
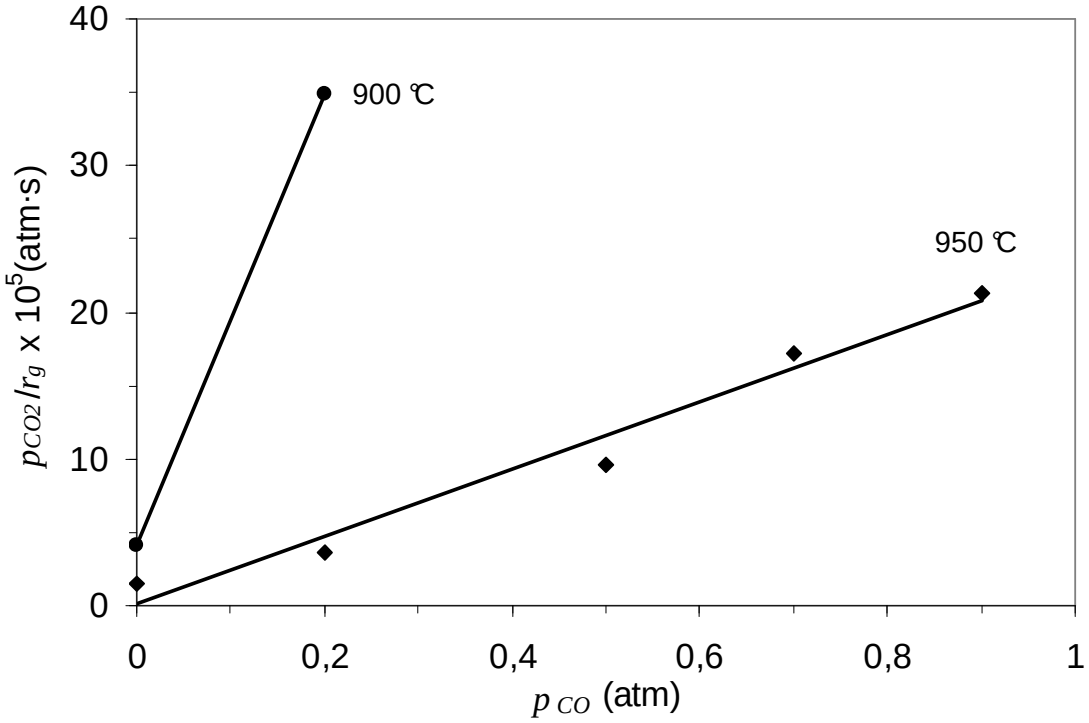


Figure 2.20. $1/r_g$ en fonction de $1/p_{CO2}$ pour la gazéification du semi-coke IC1 en CO_2-N_2.

Pour une température donnée, un graphique où p_{CO_2}/r_g est mis en fonction de p_{CO} donne une droite dont la pente est égale à $(k_2 - k_3)/k_1$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $(1+k_3)/k_1$. Les Figures 2.21, 2.22 et 2.23 montrent ce type de graphique pour les cokes E et H et pour le semi-coke IC1, respectivement. Nous voyons que les droites obtenues par ces graphiques sont en accord avec l'équation (2.24) pour les trois types de réducteurs.

Par les pentes et les ordonnées à l'origine des droites ainsi obtenues, nous avons déterminé les valeurs des constantes cinétiques k_1, k_2 et k_3, à différentes températures. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 2.7. La constante k_1 augmente avec la température, tandis que k_2 et k_3 diminuent. Nous pouvons remarquer aussi que les valeurs de k_1 sont du même ordre de grandeur pour les trois réducteurs étudiés. Les valeurs de k_2 et k_3 trouvées pour les cokes E et H sont comparables, mais se différent considérablement des valeurs trouvées pour le semi-coke IC1, à une même température.



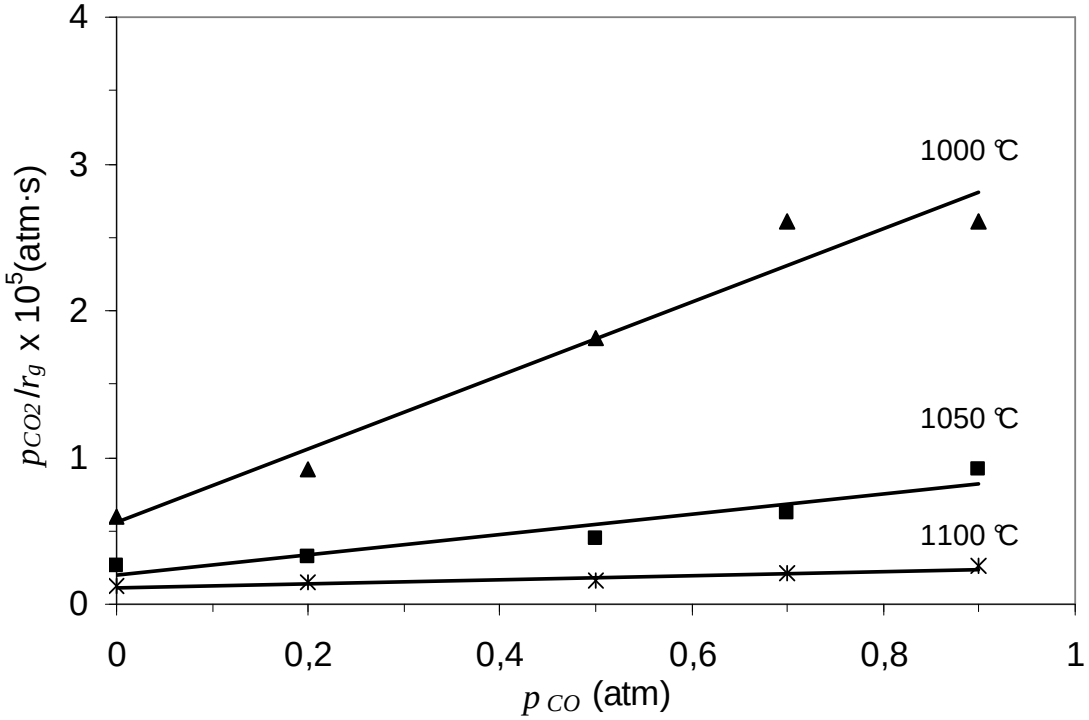
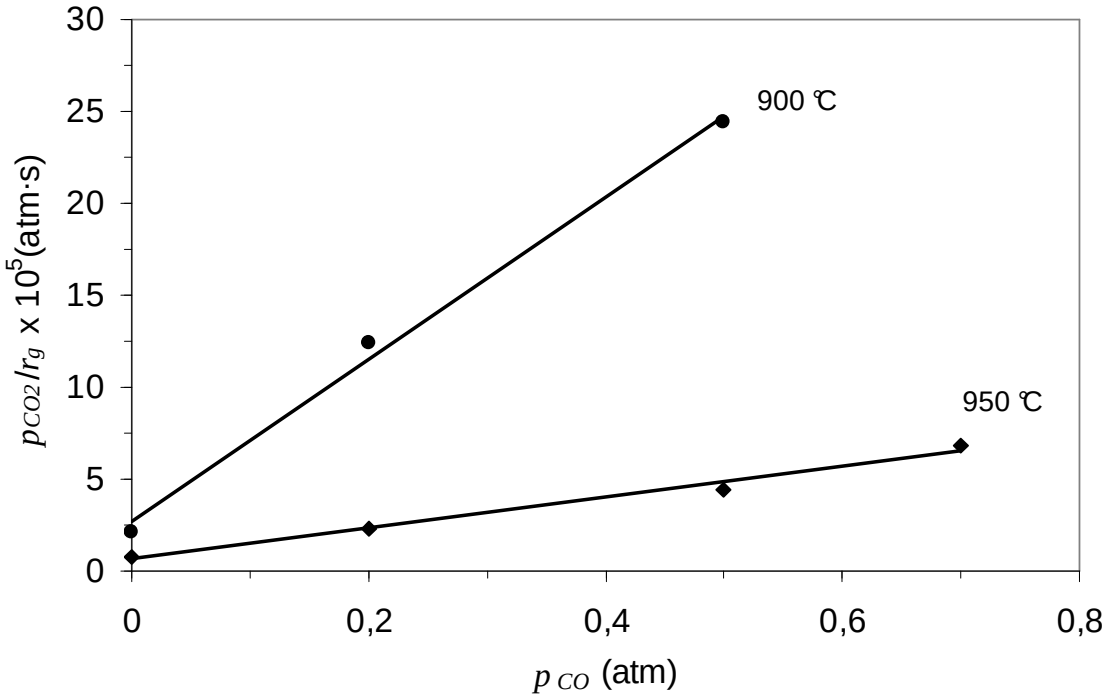


Figure 2.21. p_{CO_2}/r_g **en fonction de** p_{CO} **pour le coke E.**



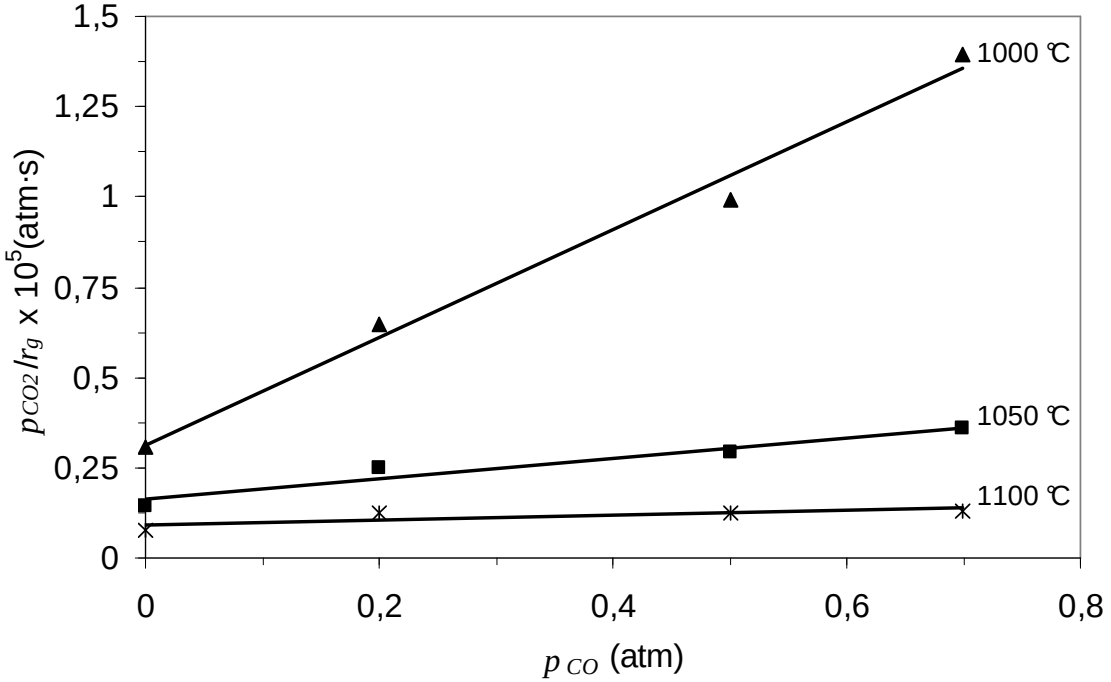


Figure 2.22. p_{CO_2}/r_g **en fonction de** p_{CO} **pour le coke H.**

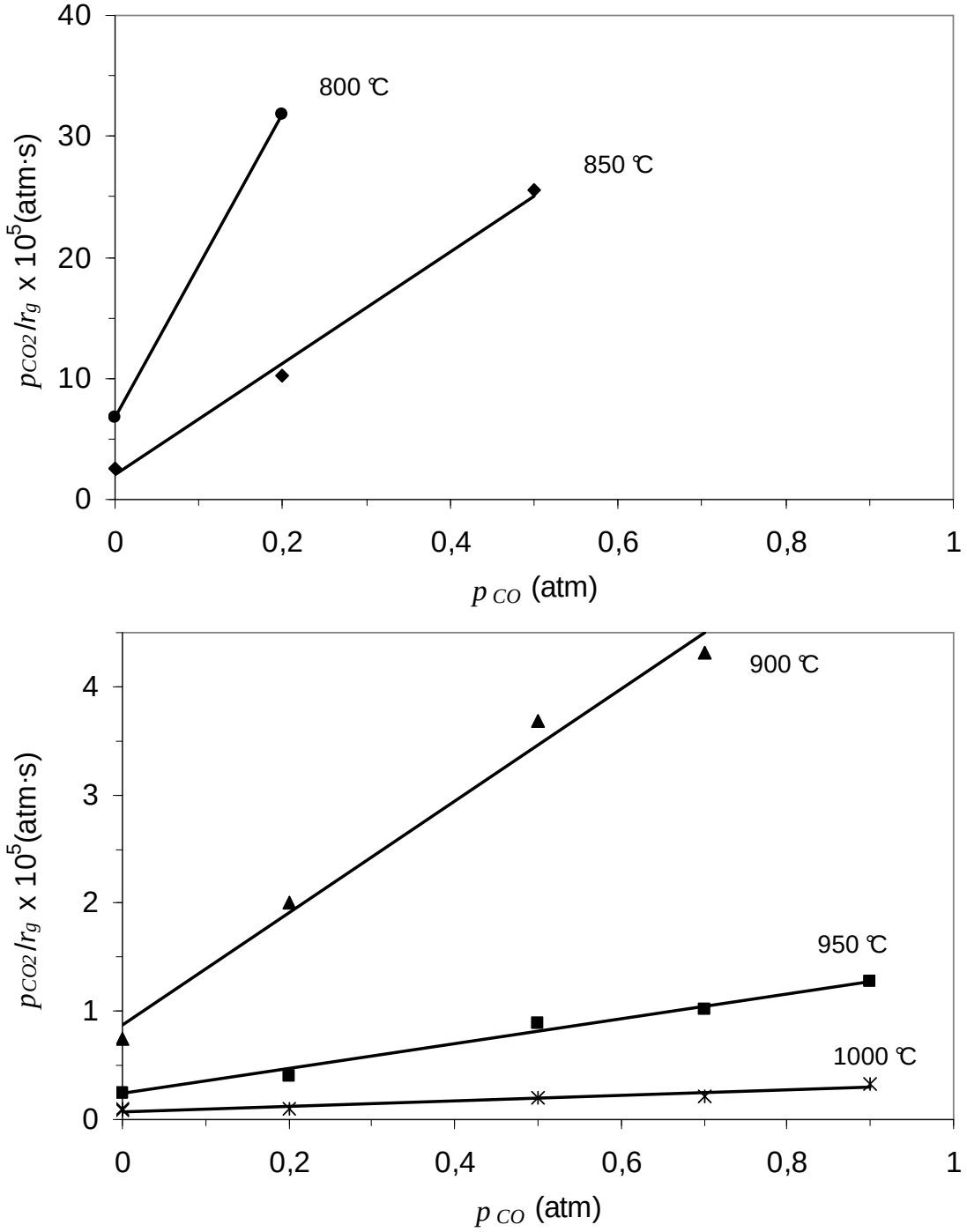


Figure 2.23. p_{CO_2}/r_g **en fonction de** p_{CO} **pour le semi-coke IC1.**

Tableau 2.7. Valeurs des constantes cinétiques k_1, k_2 et k_3 pour les réducteurs étudiés.

	Coke E			Coke H			Semi-coke IC1		
T	k_1	k_2	k_3	k_1	k_2	k_3	k_1	k_2	k_3
℃	$10^{-5}s^{-1}\cdot atm^{-1}$	atm^{-1}	atm^{-1}	$10^{-5}s^{-1}\cdot atm^{-1}$	atm^{-1}	atm^{-1}	$10^{-5}s^{-1}\cdot atm^{-1}$	atm^{-1}	atm^{-1}
800	-	-	-	-	-	-	0,29	37,13	0,75
850	-	-	-	-	-	-	0,77	36,48	0,69
900	0,92	145,48	3,26	3,03	138,35	4,21	2,14	11,37	0,32
950	1,89	46,34	2,59	7,31	65,89	4,63	6,35	7,60	0,23
1000	4,02	11,98	1,91	14,00	24,45	3,58	19,97	5,41	0,55
1050	8,53	7,71	1,86	22,13	8,65	2,40	-	-	-
1100	16,47	3,90	1,63	35,38	4,39	1,97	-	-	-

* 1 atm = 101325 Pa

Les Figures 2.24 et 2.25 montrent les valeurs des constantes cinétiques en fonction de la température. A partir ces diagrammes, nous avons calculé les énergies d'activation apparentes pour les différentes constantes. Leurs valeurs sont présentées dans le Tableau 2.8, avec les correspondants facteurs préexponentiels.

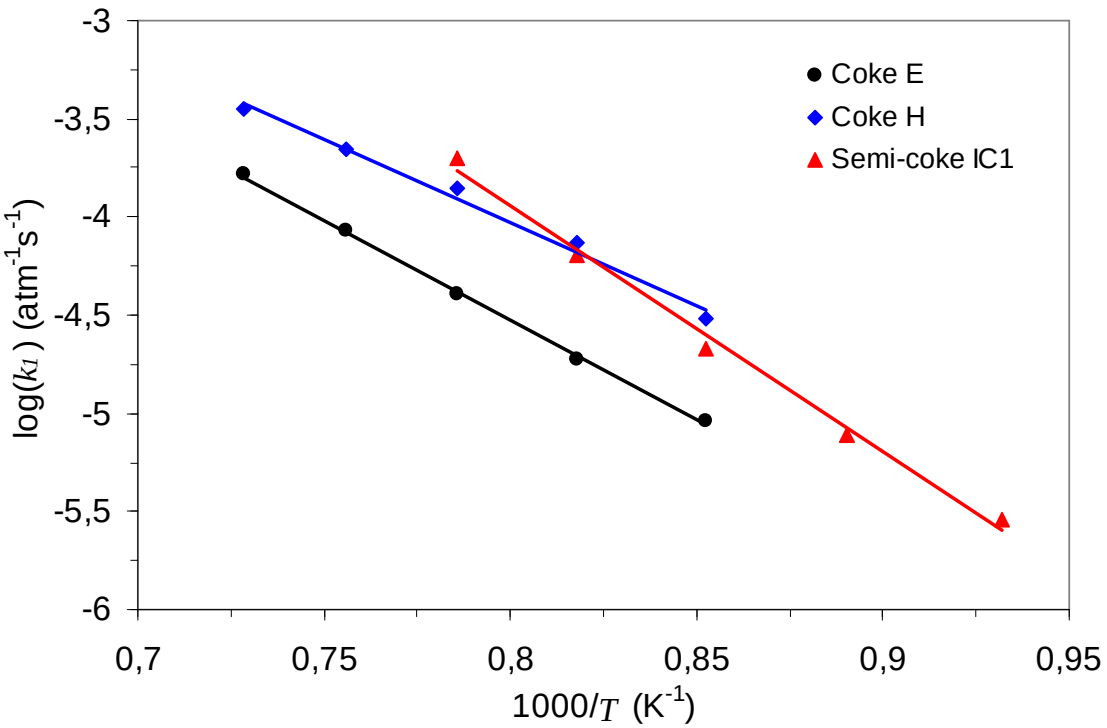


Figure 2.24. Constante k_1 en fonction de la température.

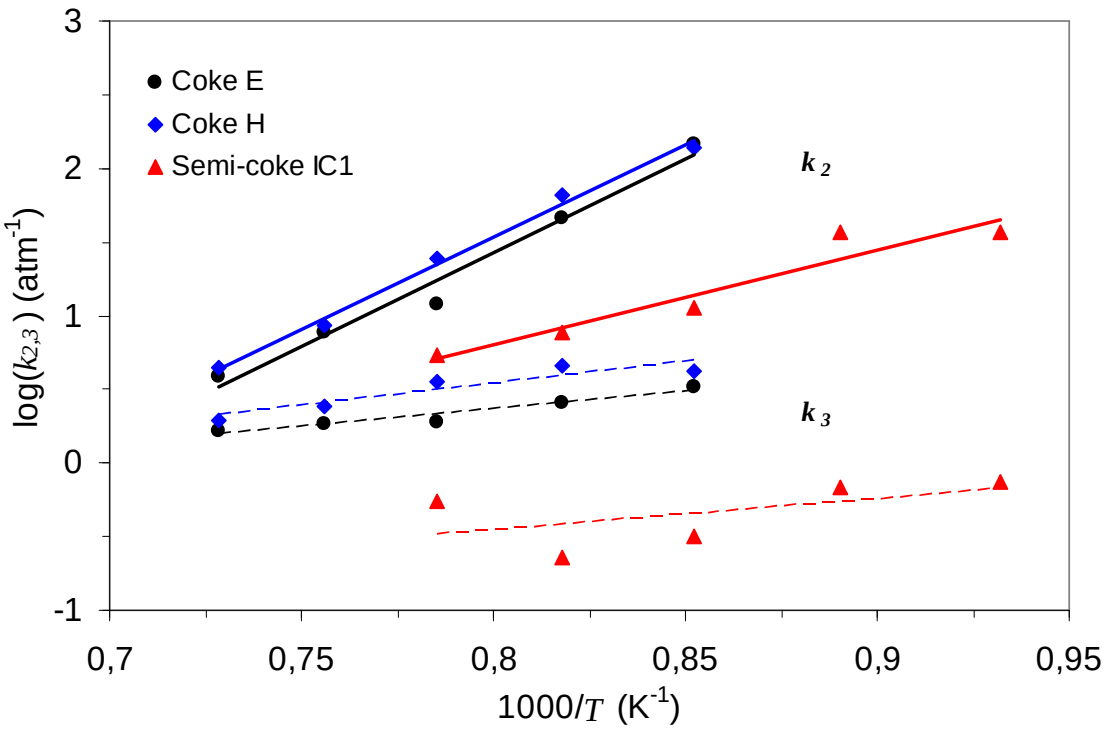


Figure 2.25. Constantes k_2 et k_3 en fonction de la température.

Tableau 2.8. Facteurs préexponentiels et les énergies d'activation apparentes pour les constantes k_1, k_2 et k_3.

Constante	k_1		k_2		k_3	
	A_1	E_1	A_2	E_2	A_3	E_3
	$atm^{-1}s^{-1}$	kJ/mol	atm^{-1}	kJ/mol	atm^{-1}	kJ/mol
Coke E	$3{,}98\cdot10^{3}$	194	$1{,}82\cdot10^{-9}$	-243	$2{,}69\cdot10^{-2}$	-46
Coke H	$5{,}62\cdot10^{2}$	162	$3{,}55\cdot10^{-9}$	-239	$1{,}38\cdot10^{-2}$	-57
Semi-coke IC1	$1{,}15\cdot10^{6}$	240	$4{,}57\cdot10^{-5}$	-123	$6{,}92\cdot10^{-3}$	-41

2.7. Discussion

2.7.1. Structure poreuse et texture des différents réducteurs

En ce qui concerne la porosité, les semi-cokes peuvent être divisés en deux groupes : gonflés et denses. Cette caractéristique du semi-coke est fonction du rang du charbon de départ. Les semi-cokes gonflés proviennent probablement des charbons de bas rang, avec une haute teneur en matières volatiles et une bonne plasticité. Le charbon de départ détermine aussi la microtexture de ces réducteurs. Nous voyons que les cokes présentent une microtexture essentiellement anisotrope, originaire des charbons cokéfiants utilisés dans la pâte à coke carbonisée lors de leur fabrication. Nous remarquons aussi la présence des particules d'inertes "enrobés" dans la matrice anisotrope. La microtexture des semi-cokes est essentiellement isotrope.

Les valeurs trouvées pour la surface interne des réducteurs étudiés dans ce travail sont très faibles et ne varient pratiquement pas d'un coke à l'autre. Les valeurs trouvées pour les semi-cokes gonflés (IC1, IC2 et MC1) sont toutefois plus élevées que celles des cokes. Shin et al. [60], dans leur étude sur les propriétés et la réactivité des semi-cokes utilisés dans le procédé COREX, ont utilisé la porosimétrie au mercure. Ils ont publié des valeurs de volume de la porosité ouverte et des courbes de distribution de taille des pores comparables aux nôtres. Pourtant les valeurs de taille moyenne des pores et de surface interne qu'ils présentent ne sont pas en accord avec nos résultats. Duretz [61], et plus récemment, Kaczorowski [62], ont utilisé la technique BET pour mesurer la surface interne des cokes qu'ils ont étudiés. Ils présentent des valeurs pour la surface interne qui varient entre 0,22 et 3,0 m^2/g. Les faibles valeurs que nous avons trouvées pour la surface interne des pores sont dues au fait qu'elles correspondent seulement à la porosité ouverte et que les pores des tailles inférieures à 3 nm ne sont pas accessibles par la porosimétrie au mercure. En outre, le calcul de la surface interne, fait en supposant que les pores sont cylindriques, donne des imprécisions considérables sur la valeur obtenue. En tenant compte de la grande irrégularité de la structure poreuse des cokes, la donnée quantitative la plus fiable fournie par la porosimétrie au mercure est le volume des pores ouverts.

2.7.2. Cinétique de gazéification

Par les résultats présentés sur les Figures 2.13 et 2.14, nous constatons que la vitesse du gaz et la taille des échantillons utilisés dans nos essais n'ont pas influencé les valeurs de vitesse de gazéification mesurées. Quand la réaction d'oxydation du carbone se déroule en régime chimique et la surface interne effective reste constante, la vitesse de gazéification diminue au fur et à mesure que le degré de conversion du carbone augmente. Pourtant, nos résultats nous montrent que la vitesse de gazéification des réducteurs étudiés reste à peu près constante jusqu'à environ 30 % de perte de masse. Le comportement linéaire de la courbe de perte de masse en fonction du temps de réaction à faible degré de gazéification a été observé préalablement par Turkdogan et Vinters [15] et par Kawakami et collaborateurs [63] pour la gazéification du charbon de bois, du graphite et du coke métallurgique.

En ce qui concerne la réactivité au CO_2, les cokes sont moins réactifs que les semi-cokes et leurs réactivités se situent entre celles du graphite et du charbon de bois. La différence de réactivité entre les réducteurs peut être expliquée par le type de carbone présent dans leur squelette carboné (microtexture). Dans une série de trois articles, Rouzaud et al. [64], Vogt et al. [65] et Duval et al. [66] ont montré les relations entre les propriétés du coke et sa microtexture, notamment celle entre la microtexture du coke et sa

réactivité intrinsèque. La réactivité plus élevée des semi-cokes est liée à leur microtexture isotrope, qui est plus réactive que la microtexture anisotrope, prédominante dans les cokes.

Le Tableau 2.9 montre des valeurs d'énergie d'activation apparente pour la gazéification du carbone par le CO_2 pur à la pression atmosphérique (0,1 MPa), trouvées dans la littérature, à l'exception des résultats trouvés par Lin et al. [67] et Kaczorowski [62], qui ont utilisé des mélanges CO_2-Ar et CO_2-CO, respectivement, avec une concentration en CO_2 de 50 % en volume. Nous voyons que les valeurs trouvées varient selon l'auteur, ce qui montre l'influence du type de carbone et des paramètres expérimentaux (taille de l'échantillon, température, débit et composition du gaz réactif) sur le régime de gazéification. Par exemple, Warczok et Utigard [68] ont montré que l'énergie d'activation apparente pour la gazéification du graphite varie de 270 à 86 kJ/mol selon l'intervalle de température où le matériau a été gazéifié, la valeur la plus faible étant trouvée dans un intervalle où les températures ont été élevées (1170 – 1500 ℃). Ils ont attribué cette faible valeur à la résistance au transfert externe de masse. Selon eux, à basse température (1020 – 1170 ℃) la gazéification se déroule en régime chimique. De la même façon, Kawakami et al. [69] ont montré que l'énergie d'activation pour la gazéification de sphères (20 mm) de coke métallurgique varie de 200 kJ/mol entre 900 et 1100 ℃ à 114 kJ/mol entre 1100 et 1400 ℃. Ils ont vérifié que, dans l'intervalle des basses températures, la réaction se déroule en régime chimique et que, au-delà de 1100 ℃, la résistance à la diffusion du CO_2 dans les pores du solide contrôle la vitesse de gazéification du coke. Les faibles valeurs pour l'énergie d'activation apparente pour la gazéification des semi-cokes trouvées par Kwon et al. [70] sont attribuées à un régime mixte de gazéification, issu de la combinaison entre les régimes de diffusion interne et externe. Les valeurs trouvées dans la littérature pour le coke métallurgique présentées dans le Tableau 2.12, varient entre 122 et 333 kJ/mol et celles pour le semi-coke varient entre 57 et 230 kJ/mol. Les valeurs trouvées dans notre travail sont proches des limites supérieures de ces deux gammes de valeurs, ce qui semble être dû à un régime de gazéification proche du régime chimique. De l'autre côté, la faible valeur trouvée pour la gazéification du charbon de bois peut être dû à un régime de gazéification contrôlé par la diffusion interne. Turkdogan et Vinters [15] ont attribué les variations de vitesses de gazéification entre les différents types de carbone étudiés dans leur travail aux différences de surface interne spécifique à chaque matériaux. Cela peut également expliquer la forte réactivité des semi-cokes gonflés, vu qu'ils ont une surface interne des pores plus élevée que celle de cokes.

L'effet ralentisseur provoqué par le CO est dû tout d'abord à la simple dilution du gaz réactif (CO_2), à l'effet de la réaction inverse, $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$, et aussi à la forte adsorption du CO sur la surface des pores du solide, couvrant les sites actifs, ce qui est appelé "effet

d'empoisonnement par le CO" [15]. D'après Walker et collaborateurs [1], quand la réaction de Boudouard se déroule selon le mécanisme réactionnel représenté par le processus chimiques élémentaires décrits par les équations (2.2) et (2.3), l'effet ralentisseur du CO est dû à la diminution de la fraction de la surface des pores couverte par l'oxygène chimisorbé, $C(O)$, ce qui est provoqué par le déplacement de l'équilibre vers la gauche dans l'équation (2.2).

Tableau 2.9. Valeurs d'énergie d'activation apparente trouvées dans la littérature.

Auteur	Type de carbone	Taille de l'échantillon mm	Température ℃	E_a kJ/mol
Présent travail	Coke	20 x 15 x 3	900 - 1100	180 - 246
	Semi-coke			205 - 258
	Graphite			282
	C. de bois			159
Turkdogan et Vinters [15]	Coke, graphite et c. de bois	0,5	700 - 1000	289
Fott et Straka [49]	Coke	1,0 - 3,0	950 - 1050	240 - 300
Kwon et al. [70]	Semi-coke	0,5	700 - 900	79 - 155
Lin et al. [67]	Semi-coke	0,2	900 - 1500	212
Zamalloa et Utigard [71]	Coke	0,1	900 - 1300	171
	C. de pétrole			150
	Graphite			209
Zhao et Lawson [50]	Coke	20,0	900 - 1100	235
Warczok et Utigard [68]	Graphite	12,8	1020 - 1170	270
			1170 - 1500	86
Shin et al. [60]	Semi-coke	4,0 - 10,0	1100 - 1500	57 - 77
Kawakami et al. [69]	Coke	20,0	900 - 1100	200
			1100 - 1400	114
Kaczorowski [62]	Coke	4,75 - 6,68	900 - 1100	122 - 333
Külaots et al. [72]	Semi-coke	< 0,1	700 - 1000	230
Zhu et al. [73]	Semi-coke	< 0,1	840 - 950	197

2.7.3. Comparaison entre les valeurs des constantes cinétiques trouvées dans le présent travail et celles publiées dans la littérature

Les Figures 2.26 et 2.27 comparent les valeurs des constantes cinétiques trouvées dans notre travail avec celles publiées par Aderibigbe et Szekely [5] et par Wu et al. [7]. Les valeurs d'énergie d'activation apparente pour les trois constantes, publiées dans la littérature par différents auteurs, sont présentées dans le Tableau 2.10. Nous pouvons voir que les valeurs trouvées pour E_2 et E_3 sont positives ou négatives selon l'auteur et le type de carbone. Cela peut traduire l'existence de différents mécanismes de réaction selon la nature du carbone gazéifié, en particuliers sous l'influence des éléments catalyseurs présents dans les cendres, dont les principaux sont les métaux alcalins (K, Na) et le fer [6, 74-82]. D'après Wu et al., ces différences peuvent encore être liées à la méthode expérimentale utilisée pour mesurer la vitesse de gazéification du carbone. Ce caractère spécifique des constantes cinétiques qui apparaissent dans l'équation de Langmuir-Hinshelwood a des implications fondamentales et pratiques. L'implication pratique vient du fait que si on souhaite utiliser un modèle mathématique pour prévoir la vitesse de gazéification du réducteur sous certaines conditions, ou simuler sa gazéification en fonction du temps, on a besoin de connaître ces constantes pour le réducteur sous investigation, puisqu'elles font partie des paramètres du modèle.

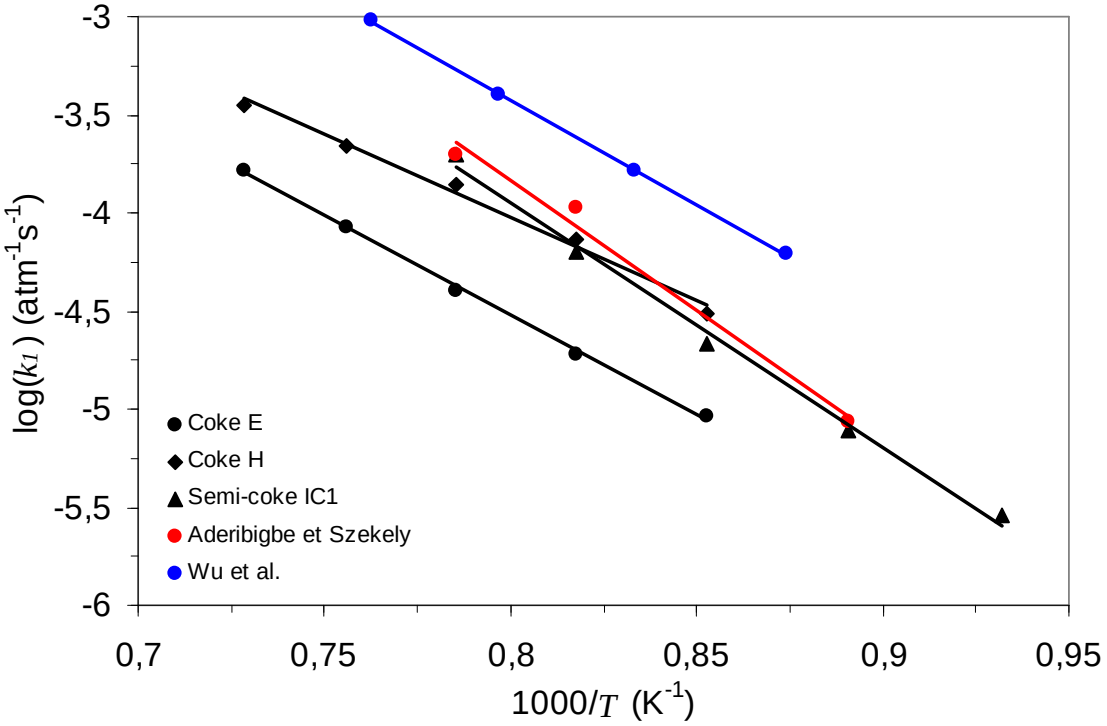


Figure 2.26. Constante k_1 en fonction de la température.

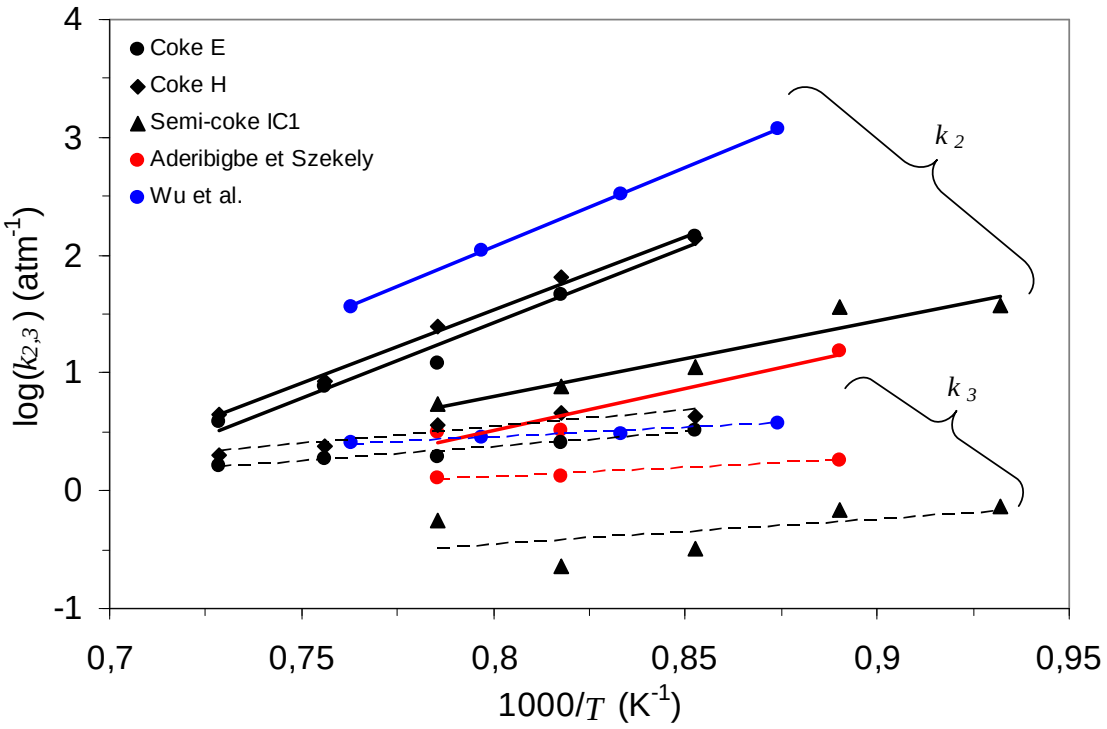


Figure 2.27. Constantes k_2 et k_3 en fonction de la température.

Tableau 2.10. Énergies d'activation apparentes pour les constantes k_1, k_2 et k_3.

Auteur	Matériau	Énergie d'activation (kJ/mol)		
		E_1	E_2	E_3
Strange et Walker [4]	Graphite	414	-54	50
Bandyopadhyay et Ghosh [10]	Graphite	203	-217	11
Hatano et al. [12]	Coke	238	71	215
Aderibigbe et Szekely [5]	Coke	283	-124	-43
Matsui et al. [13]	Char	268	-25	0
Everson et al. [11]	Char	96	-148	41
Wu et al. [7]	Electrode	205	-257	-30
Bandyopadhyay et Ghosh [10]	Charbon de noix de coco	155	-165	-251

2.7.4. Simulation numérique de la gazéification d'une plaquette de coke par CO_2

2.7.4.1. Hypothèses et principes du modèle

En se basant sur le travail de Roberts et Satterfield [35], Aderibigbe et Szekely [38] ont développé un modèle, pour la gazéification d'un disque de coke par des mélanges CO_2-CO. Dans ce modèle, ils ont pris en compte l'équation cinétique (2.4), l'effet de la résistance à la diffusion interne du gaz réactif, le mouvement d'ensemble du gaz et le changement structural subi par le coke au cours de sa gazéification. Les principales hypothèses qu'ils ont faites sont les suivantes :

1. la réaction entre le carbone du coke et le CO_2 obéit à une équation cinétique du type Langmuir-Hinshelwood en régime chimique ;
2. la réaction se déroule en régime stationnaire ;
3. la résistance au transport externe de masse est négligeable ;
4. la diffusion interne se fait principalement dans les macrospores et les mesopores ;
5. la réaction se déroule dans un système isotherme et isobare ;
6. les changements structuraux, comme la variation de la porosité et de la surface interne, ont lieu de façon uniforme dans l'espace et sont indépendantes de la composition du gaz au cours de la gazéification du morceau de coke.

Considérons un disque dont le diamètre est beaucoup plus grand que l'épaisseur, schématisé à la Figure 2.28. Dans ce disque se déroule la réaction de Boudouard, dont la vitesse intrinsèque est donnée par l'équation (2.4).

L'expression pour le flux de CO_2, qui prend en compte l'effet du mouvement d'ensemble du gaz est la suivante :

$$N_{CO_2} = -\frac{\theta}{\tau}\frac{D_{AB}}{R_g T}\left(\frac{1}{1+y_{CO_2}+\frac{D_{AB}}{D_{CO_2}^{K}}}\right)\frac{dp_{CO_2}}{dz} \tag{2.25}$$

Dans ce cas :

$$D_{eff}^{CO_2} = \frac{\theta}{\tau}\frac{D_{AB}}{1+y_{CO_2}+\frac{D_{AB}}{D_{CO_2}^{K}}} \tag{2.26}$$

et

$$N_{CO_2} = -\frac{D_{eff}^{CO_2}}{R_g T}\frac{dp_{CO_2}}{dz} \tag{2.27}$$

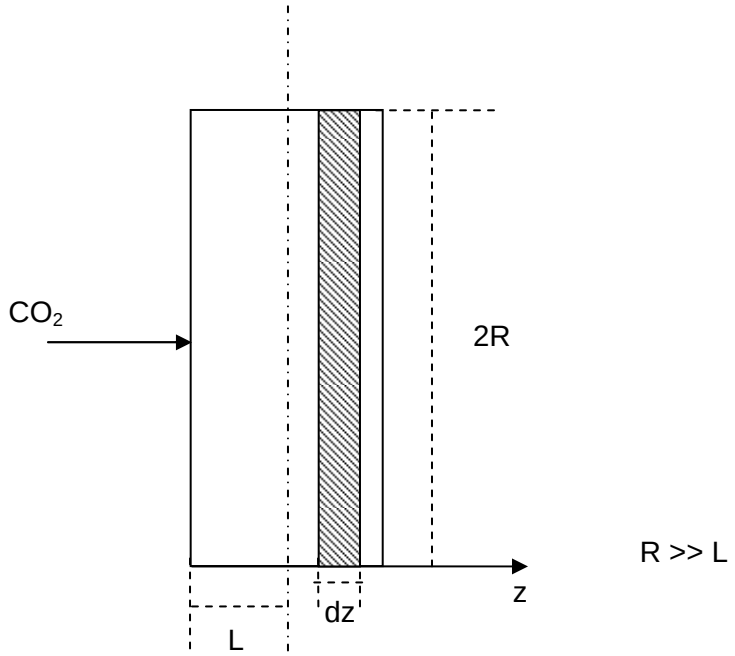


Figure 2.28. Schéma du morceau de coke gazéifié par la réaction de Boudouard.

Le bilan du CO_2 dans une tranche d'épaisseur dz dans le disque donne :

$$\pi R^2 \, N_{CO_2}\Big|_z = \pi R^2 \, N_{CO_2}\Big|_{z+dz} - r\,\frac{\rho_C}{M_C}\,\pi R^2 dz \tag{2.28}$$

d'où vient :

$$\frac{dN_{CO_2}}{dz} = r\,\frac{\rho_C}{M_C} = \frac{D_{eff}^{CO_2}}{R_g T}\,\frac{d^2 p_{CO_2}}{dz^2} \tag{2.29}$$

De la même façon, le bilan matière de CO dans la même tranche donne :

$$\frac{dN_{CO}}{dz} = -2r\,\frac{\rho_C}{M_C} = \frac{D_{eff}^{CO}}{R_g T}\,\frac{d^2 p_{CO}}{dz^2} \tag{2.30}$$

La combinaison entre les équations (2.29) et (2.30) donne :

$$2\,\frac{D_{eff}^{CO_2}}{D_{eff}^{CO}}\,\frac{d^2 p_{CO_2}}{dz^2} + \frac{d^2 p_{CO}}{dz^2} = 0 \tag{2.31}$$

Les conditions aux limites sont :

$$\left.\begin{aligned} z = 0 &\Rightarrow p_{CO_2} = p_{CO_2}^s \;\; et \;\; p_{CO} = p_{CO}^s \\ z = L &\Rightarrow \frac{dp_{CO_2}}{dz} = \frac{dp_{CO}}{dz} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{2.32}$$

Donc, la solution de l'équation (2.31) est la suivante :

$$p_{CO} = p_{CO}^s + 2\,\frac{D_{eff}^{CO_2}}{D_{eff}^{CO}}\left(p_{CO_2}^s - p_{CO_2}\right) \tag{2.33}$$

En utilisant l'équation (2.33), l'équation (2.4) devient :

$$r = \frac{K^{'} p_{CO_2}}{1 + K p_{CO_2}} \tag{2.34}$$

où :

$$K = \frac{k_3 - 2\dfrac{D_{eff}^{CO_2}}{D_{eff}^{CO}} k_2}{\omega} \tag{2.35}$$

$$\omega = 1 + k_2 \left(p_{CO}^{s} + 2\frac{D_{eff}^{CO_2}}{D_{eff}^{CO}} p_{CO_2}^{s} \right) \tag{2.36}$$

et :

$$K^{'} = \frac{k_1}{\omega} \tag{2.37}$$

La combinaison entre les équations (2.29) et (2.34) donne :

$$\frac{d^2\left(Kp_{CO_2}\right)}{d\left(z/L\right)^2} = \Phi_m^2 \frac{Kp_{CO_2}}{1 + Kp_{CO_2}} \tag{2.38}$$

où Φ_m est le critère de Thiele modifié :

$$\Phi_m = L\sqrt{\frac{K^{'} R_g T \rho_C}{D_{eff}^{CO_2} M_C}} \tag{2.39}$$

La solution de l'équation (2.38), pour les conditions aux limites données par (2.32) est :

$$\frac{d\left(Kp_{CO_2}\right)}{d\left(z/L\right)} = \sqrt{2}\Phi_m \left[K\left(p_{CO_2} - p_{CO_2}^{L}\right) - \ln\left(\frac{1 + Kp_{CO_2}}{1 + Kp_{CO_2}^{L}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.40}$$

où $p_{CO_2}^{L}$ est la pression partielle de CO_2 au centre du disque. La vitesse initiale de gazéification du morceau en régime de diffusion interne est égale à :

$$\begin{aligned} r_0 &= 2\frac{\pi R^2}{m_0} M_C \, N_{CO_2}\Big|_s = -2\frac{\pi R^2}{m_0}\frac{D_{eff}^{CO_2} M_C}{LKR_g T}\frac{d\left(Kp_{CO_2}\right)}{d\left(z/L\right)}\Bigg|_s = \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{\Phi_m}\frac{K^{'}}{K}\left[K\left(p_{CO_2}^{s} - p_{CO_2}^{L}\right) - \ln\left(\frac{1 + Kp_{CO_2}^{s}}{1 + Kp_{CO_2}^{L}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{2.41}$$

Alors, nous définissons ici une efficacité η pour la gazéification du morceau comme étant le rapport entre la vitesse de gazéification mesurée, r_0, et la vitesse de gazéification qui aurait lieu si toute la surface interne du morceau était en contact avec un gaz ayant la même composition que le gaz présent à la surface externe du morceau de coke :

$$\eta = \frac{r_0}{r} = -\frac{\sqrt{2}}{\Phi_m}\frac{\left(1+Kp_{CO_2}^s\right)}{Kp_{CO_2}^s}\left[K\left(p_{CO_2}^s - p_{CO_2}^L\right) - \ln\left(\frac{1+Kp_{CO_2}^s}{1+Kp_{CO_2}^L}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.42}$$

Pour calculer η, nous avons besoin de connaître la valeur de $p_{CO_2}^L$, c'est-à-dire, la pression partielle de CO_2 au centre du morceau. Pour cela, il faut résoudre numériquement l'équation (2.40). Nous l'avons fait en utilisant la méthode d'Euler.

2.7.4.2. Diffusivité effective

Dans nos calculs, nous avons adopté l'équation (2.10) pour exprimer la diffusivité effective des gaz (CO_2 et CO) dans les pores de la plaquette de coke, au lieu de l'équation (2.11), qui a été adoptée par Aderibigbe et Szekely et qui prend en compte l'effet de la composition du gaz. Ce choix a été fait pour simplifier le calcul. En outre, nous verrons par la suite que cette simplification semble ne pas conduire à des erreurs significatives.

Pour vérifier si le mécanisme de Knudsen joue un rôle important pour la diffusion du gaz dans les pores des réducteurs étudiés, nous calculons le nombre de Knudsen, défini comme [5] :

$$\mathrm{Kn} = \frac{\lambda}{2\overline{r}_p} \tag{2.43}$$

où λ est le libre parcours moyen des molécules et $\overline{r}_p$ est le rayon moyen des pores, qui est calculé, sous les recommandations de Satterfield [83], de la façon suivante :

$$\overline{r}_p = \frac{\overline{d}_p}{6} \tag{2.44}$$

Le libre parcours moyen d'une molécule peut être calculé par l'expression suivante [84] :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_m^2 p} \tag{2.45}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, d_m le diamètre de la molécule et p la pression. Aderibigbe et Szekely nous donnent la valeur de 0,57 µm pour le libre parcours moyen du CO_2 à 1000 °C. Si on considère que le diamètre des molécules ne varie pas avec la température, nous pouvons calculer λ pour le CO_2 à 1100 °C par l'expression suivante :

$$\lambda_{1100} = \frac{1373}{1273}\cdot 0,57 = 0,61\,\mu\mathrm{m} \tag{2.46}$$

Le rayon moyen des pores pour le coke H, calculé selon l'équation (2.44), est égal à 7,67 µm, ce qui donne $\mathrm{Kn} = 0,04$ à 1100 °C. Généralement, quand $\mathrm{Kn} \geq 10$, la diffusion

gazeuse dans les pores se fait principalement par le mécanisme de Knudsen, tandis que quand $\mathrm{Kn} \leq 0,01$, c'est la diffusion moléculaire qui prédomine. Le nombre de Knudsen calculé pour le coke H à 1100 °C se situe très près de la limite au dessous de laquelle la diffusion gazeuse se fait principalement par chocs entre molécules. Donc, on peut conclure que pour les réducteurs étudiés le mécanisme de Knudsen n'influence pratiquement pas la diffusion effective des gaz dans les pores des solides.

Finalement, d'après le raisonnement fait ci-dessus, pour calculer la diffusivité effective dans notre travail nous avons adopté l'équation suivante :

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\tau} D_{AB} \tag{2.47}$$

La tortuosité du réseau poreux, τ, est supposée fonction de la porosité du réducteur à travers la relation trouvée expérimentalement par Weisz et Schwartz [85] :

$$\tau = \frac{\sqrt{3}}{\theta} \tag{2.48}$$

La diffusivité moléculaire binaire, D_{AB}, pour le couple CO_2-CO, est calculée selon la théorie cinétique de Chapman-Enskog [2, 84], qui nous donne la suivante relation avec la température :

$$D_{CO_2-CO} = 1,51 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{298} \right)^{1,75} \tag{2.49}$$

Shigeno et collaborateurs [57] ont mesuré expérimentalement la diffusivité effective pour la diffusion du couple Ar-He dans les pores du coke métallurgique. Ils ont observé que la diffusivité effective mesurée expérimentalement a variait avec la température de la même façon que la diffusivité moléculaire binaire calculée par la théorie cinétique de Chapman-Enskog. En outre, ils ont montré que la diffusion moléculaire est le mécanisme prépondérant pour la diffusion gazeuse dans les pores du coke qu'ils ont étudié.

2.7.4.3. Exemples numériques

Le modèle mathématique présenté au § 2.7.4.1 nous permet de calculer le profil de pression partielle de CO_2 dans la plaquette du réducteur gazéifié. Ce type de profil est présenté à la Figure 2.29, en fonction de la température et de l'épaisseur de la plaquette, pour le coke E et pour le semi-coke IC1, respectivement, pour $p^s_{CO_2} = 1\,\mathrm{atm}$. Les calculs montrent que, pour une plaquette de 3 mm d'épaisseur, la gazéification se déroule pratiquement en régime chimique ($\eta \approx 1$) dans l'intervalle de température étudié dans ce travail, pour les deux réducteurs pris comme exemple ici. Nous remarquons tout de même qu'à 1100 °C le régime de gazéification d'une plaquette de 3 mm d'épaisseur du semi-coke

IC1 s'éloigne un peu plus du régime chimique ($\eta = 0,83$). Pour les deux réducteurs étudiés, la gazéification d'une plaquette de 6 mm d'épaisseur se déroule en régime mixte, contrôlée à la fois par la diffusion interne du CO_2 et par la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard. Il est également intéressant de remarquer ici qu'à 900 ℃ la gazéification du semi-coke IC1 se fait pratiquement en régime chimique, même pour une plaquette de 6 mm d'épaisseur, ce qui n'est pas le cas pour le coke E. Mais l'effet de la température sur la valeur de η est plus prononcé pour le semi-coke que pour le coke. Au fur et à mesure que la température augmente, la gazéification du semi-coke IC1 s'éloigne plus vite du régime chimique que la gazéification de cokes E, pour une même épaisseur de plaquette. Cela peut être expliqué par les valeurs des constantes k_1, k_2 et k_3. Pour une même température, la valeur de k_1 est plus grande et les valeurs de k_2 et k_3 sont plus petites pour le semi-coke IC1 en comparaisons avec les cokes E et H. En outre, k_1 augmente, tandis que k_2 et k_3 diminuent avec la température. Cela veut dire aussi que l'effet ralentisseur du CO (exprimé par la constante k_2) est plus prononcé à basse température, comme nous avons déjà constaté au § 2.6.2.5 par les résultats expérimentaux présentés sur les Figures 2.15, 2.16 et 2.17.

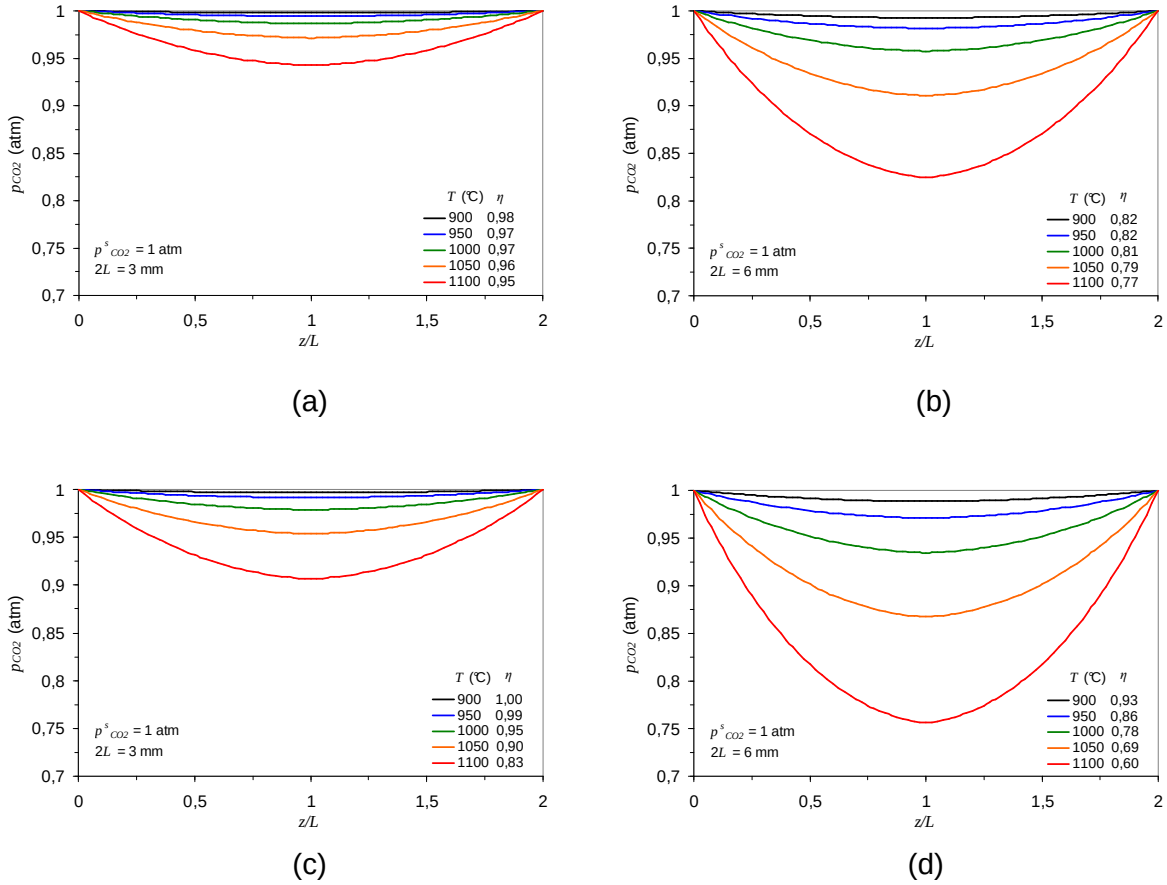


Figure 2.29. Profils de la pression partielle de CO_2 dans la plaquette, calculés pour deux épaisseurs différentes, 3 et 6 mm : (a) et (b) coke E, (c) et (d) semi-coke IC1.

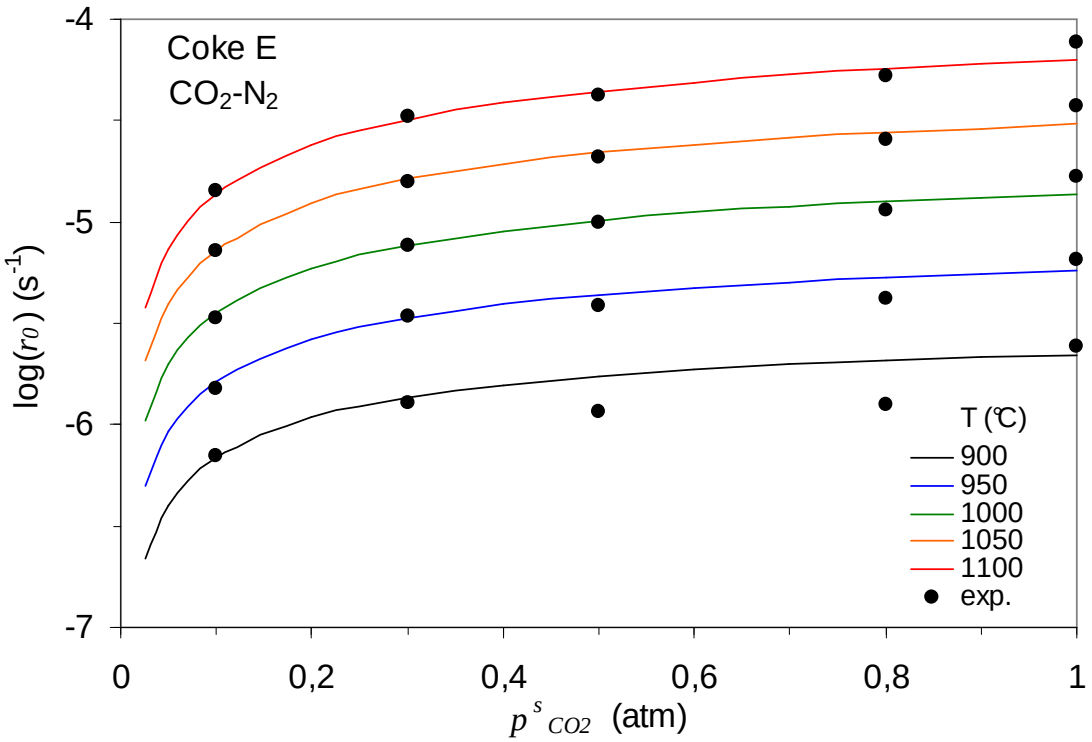
2.7.4.4. Comparaison entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux

Les Figures 2.30, 2.31 et 2.32 montrent les valeurs calculées pour la vitesse de gazéification du carbone en fonction de la composition du gaz et de la température pour les cokes E et H et pour le semi-coke IC1, respectivement. Les points représentent les résultats expérimentaux. Nous voyons que les valeurs calculées s'accordent bien avec ceux obtenues expérimentalement, pour les trois réducteurs.

La Figure 2.33 montre l'influence de la taille de l'échantillon sur la vitesse de gazéification du coke H à 1100 °C. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la plaquette augmente, nous remarquons que l'écart entre les valeurs calculées et mesurées augmente également. Cela peut être dû au fait que le modèle mathématique utilisé est unidimensionnel, prenant compte seulement du flux de CO_2 qui entre dans la plaquette par les deux faces de plus grande surface. Mais pour une plaquette dont l'épaisseur n'est pas négligeable devant sa longueur et sa largeur, un cube étant le cas extrême, le flux de CO_2 qui entre par les autres faces du solide sera important, ce qui augmentera sa vitesse de gazéification. En outre, en régime de diffusion interne, la vitesse de gazéification du solide est directement proportionnelle à sa surface externe, comme l'a montré expérimentalement Turkdogan et al. [86] pour la gazéification des sphères en graphite.

2.7.4.5. Influence de la porosité et de la tortuosité du coke sur les valeurs de vitesse de gazéification calculées.

La porosité et la tortuosité déterminent la valeur de la diffusivité effective du gaz réactif dans les pores du solide. Donc, en régime de diffusion interne ou mixte, ces deux paramètres exercent une grande influence sur la vitesse de gazéification du réducteur, comme le montre la Figure 2.34, pour différentes températures. La tortuosité, est fonction de la porosité. Nous voyons à la Figure 2.34(a) que la vitesse de gazéification d'une plaquette du coke H, d'épaisseur égale à 13.5 mm, augmente avec la porosité du coke. L'augmentation de la porosité entraîne une diminution de la tortuosité, et ces deux effets combinés rendent plus facile la diffusion du CO_2 dans les pores du solide. Pour une tortuosité constante, l'augmentation de la vitesse de gazéification avec la porosité est moins prononcée, comme nous voyons à la Figure 2.34(b). Par la Figure 2.34(c), nous voyons que, pour une porosité constante, une augmentation de la tortuosité entraîne un ralentissement de la vitesse de gazéification remarquable.



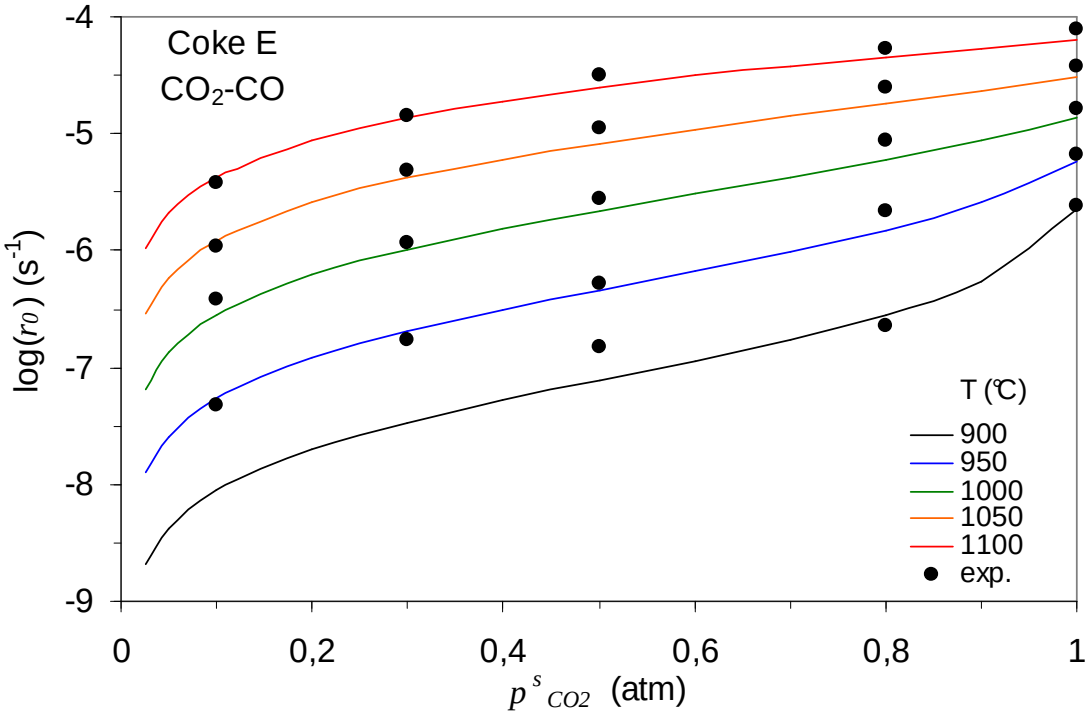
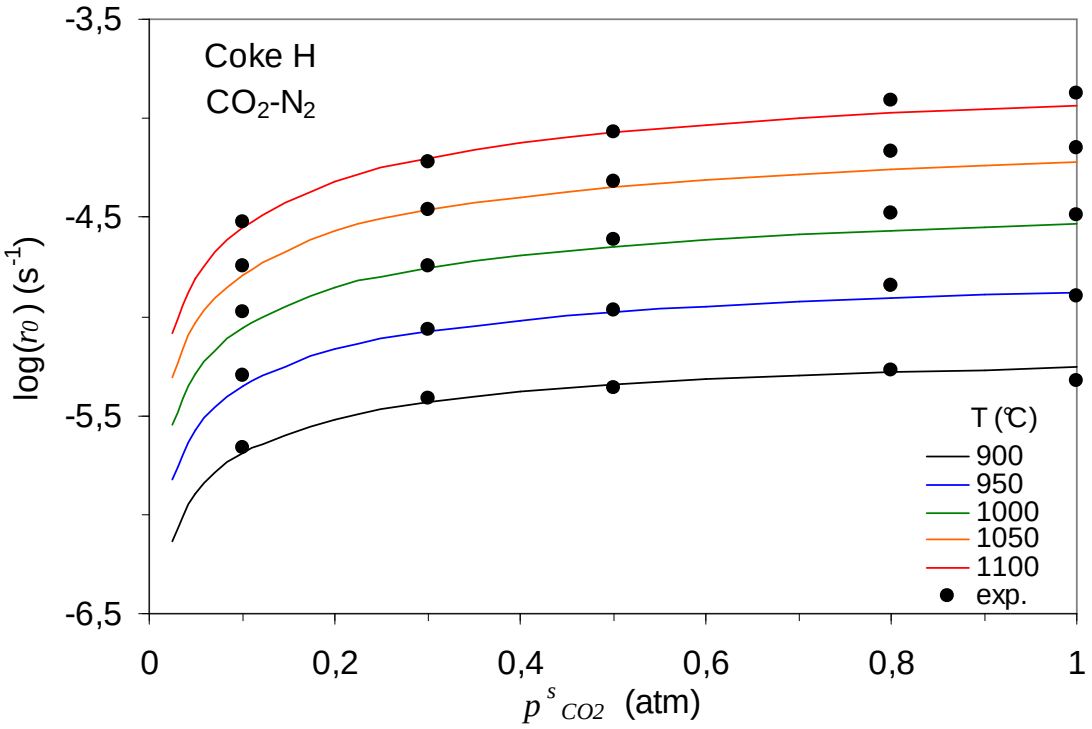


Figure 2.30. Vitesse de gazéification du coke E en fonction de la composition du gaz et de la température. Les lignes sont calculées et les points sont les résultats obtenus expérimentalement.



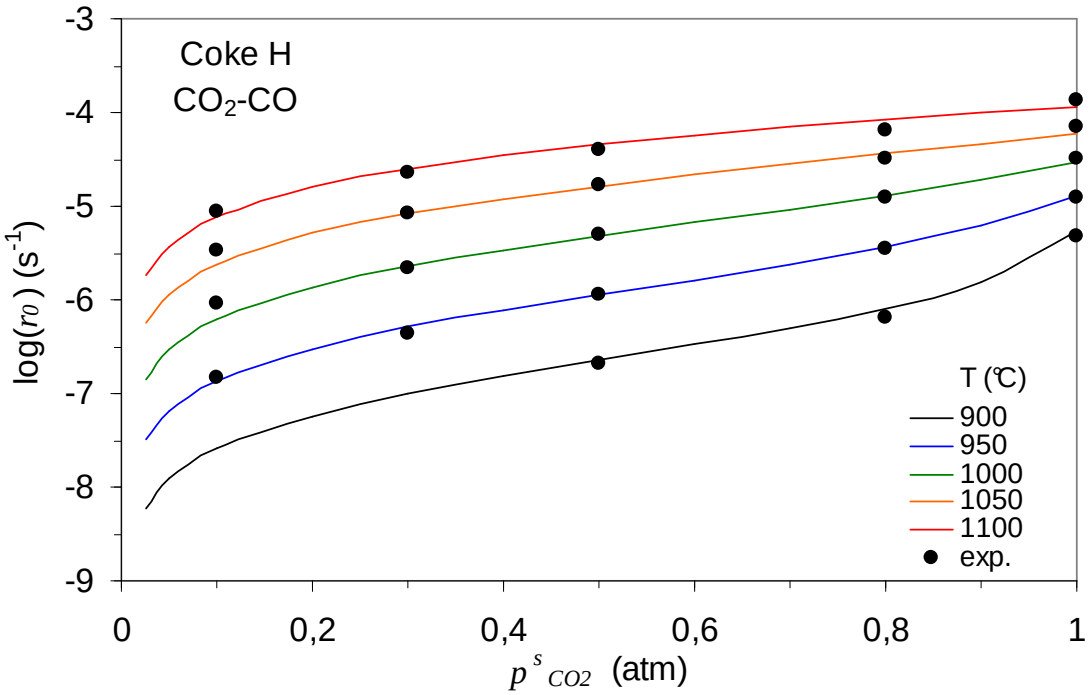
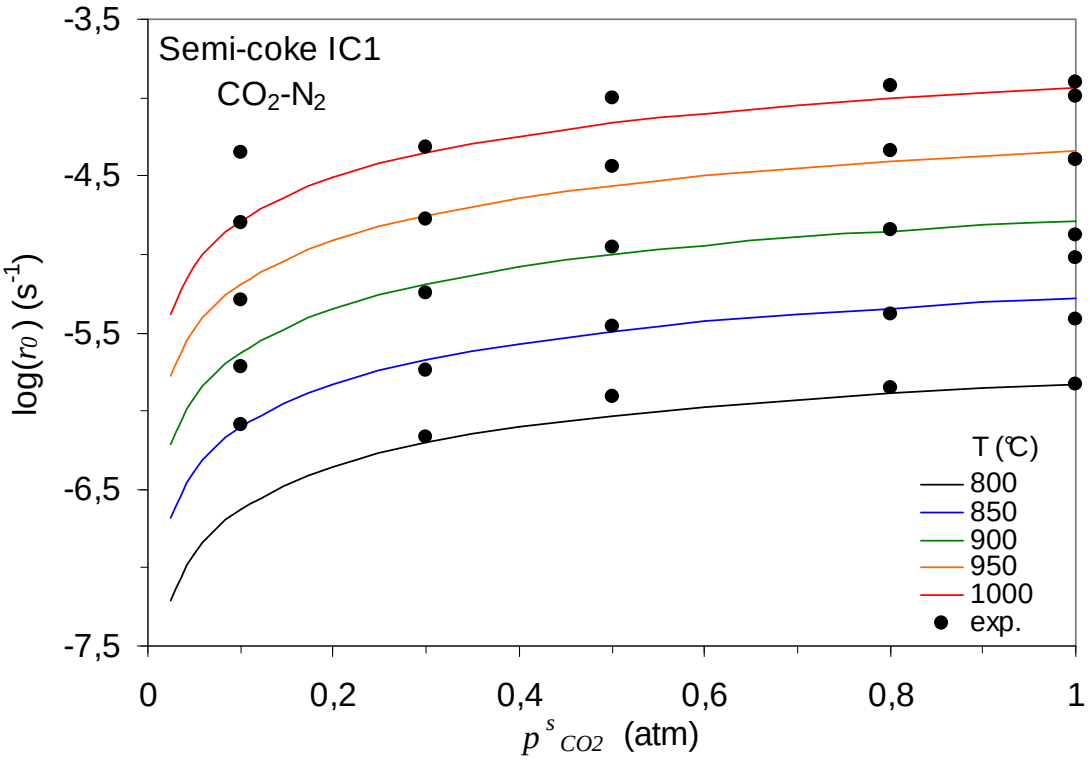


Figure 2.31. Vitesse de gazéification du coke H en fonction de la composition du gaz et de la température. Les lignes sont calculées et les points sont les résultats obtenus expérimentalement.



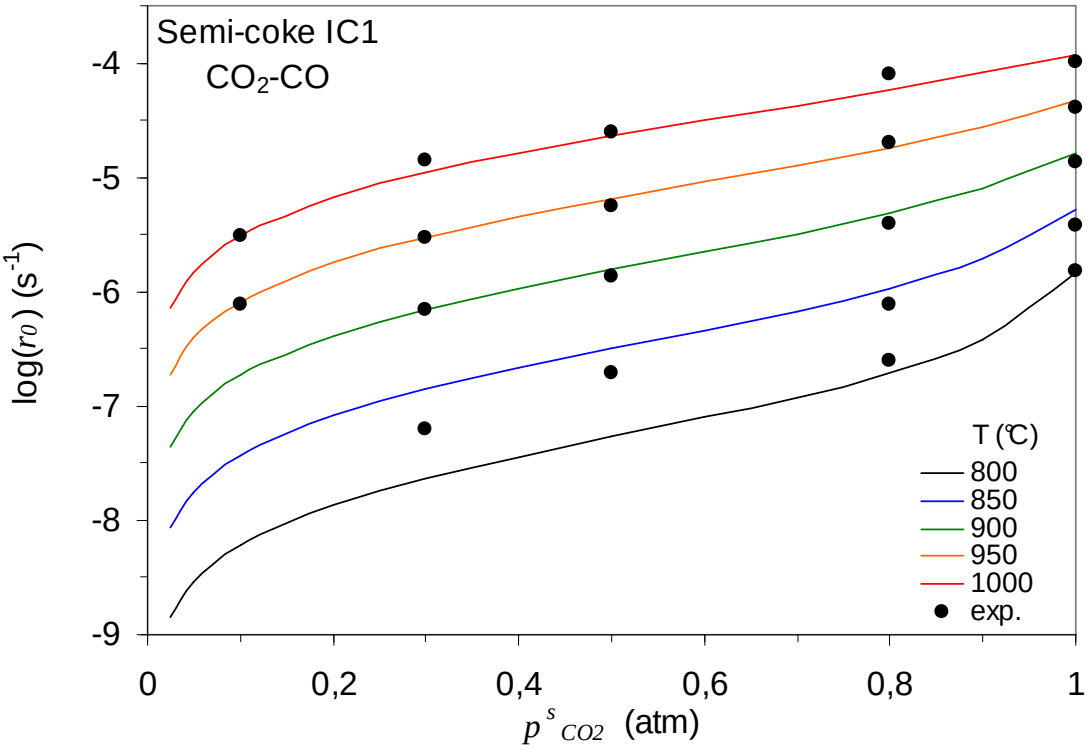


Figure 2.32. Vitesse de gazéification du semi-coke IC1 en fonction de la composition du gaz et de la température. Les lignes sont calculées et les points sont les résultats obtenus expérimentalement.

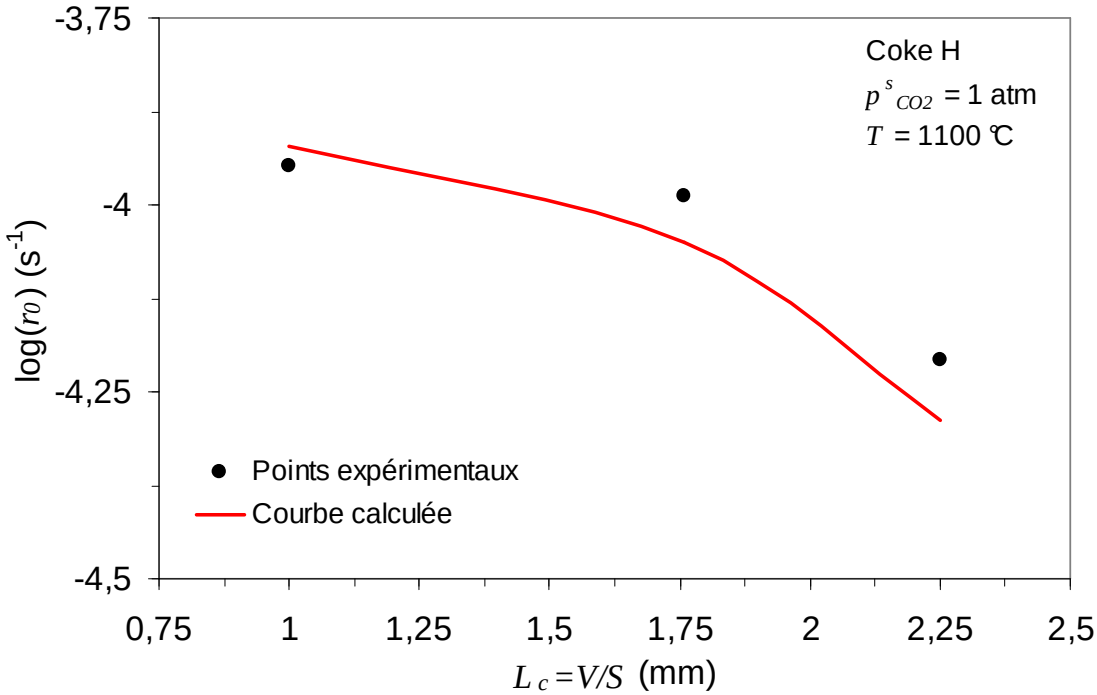


Figure 2.33. Vitesse de gazéification du coke H en fonction de la longueur caractéristique de l'échantillon.

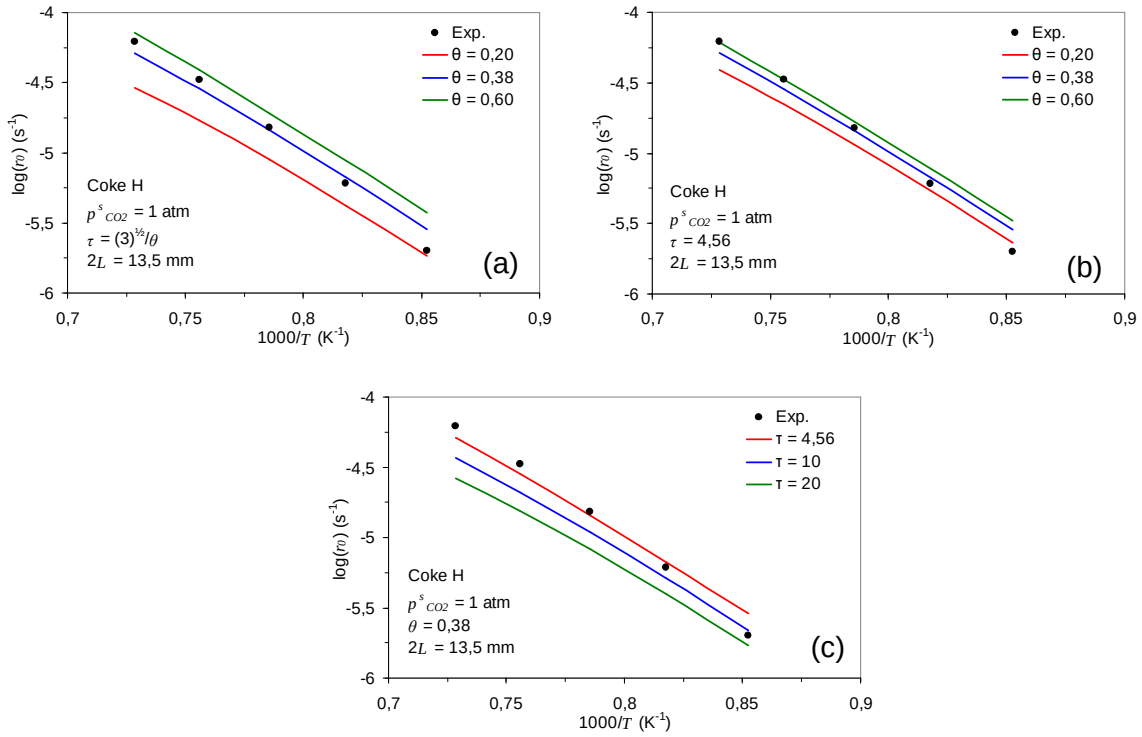


Figure 2.34. Influence de la porosité et de la tortuosité sur la vitesse de gazéification en régime mixte; (a) tortuosité en fonction de la porosité, (b) tortuosité constante, (c) porosité constante.

2.7.4.6. Cas d'une réaction du 1er ordre par rapport à la concentration du gaz réactif

La vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard est donnée en toute rigueur par l'équation (2.4). Les constantes cinétiques k_1, k_2 et k_3 ont été déterminée pour alimenter un modèle numérique, qui simule la gazéification d'un lit de coke. Les morceaux dans le lit granulaire ont une forme proche d'une sphère. Or nous ne disposons pas d'expression analytique permettant de passer d'une vitesse chimique locale, exprimée par une équation du type Langmuir-Hinshelwood, à la vitesse de réaction d'un grain sphérique. En outre, nous n'avons pas réussi à transposer en géométrie sphérique les calculs publiés par Aderibigbe et Szekely [38], faits pour un disque.

Si l'on regarde maintenant le Tableau 2.8 et les graphiques présentés sur les Figures 2.24 et 2.25, nous voyons que k_2 et k_3 diminuent avec l'augmentation de la température, la diminution de k_2 étant plus prononcée. Donc, pour des températures élevées et pour un gaz riche en CO_2, $k_2 p_{CO} \ll 1 \text{ et } k_3 p_{CO_2} \ll 1$, et on voit par l'équation (2.4) que la réaction de gazéification du carbone sera du 1er ordre. Fott et Straka [49] et Zhao et Lawson [50] ont utilisé une expression cinétique du 1er ordre par rapport à la concentration du CO_2 dans leurs modèles de gazéification d'un morceau de coke métallurgique. Leurs calculs sont en accord avec des résultats expérimentaux obtenus en utilisant du CO_2 pur comme gaz réactif, à la pression atmosphérique.

Pour ces raisons citées ci-dessus, dans notre modèle de gazéification d'un lit de coke, qui sera discuté dans le chapitre 3, nous avons préféré donner à la réaction de Boudouard une cinétique chimique simplifiée du 1er ordre. Nous introduisons donc une constante unique $k = A\exp\left(-E_a/R_g T\right)$. La vitesse intrinsèque de gazéification s'écrit donc :

$$r = kC_{CO_2} \tag{2.50}$$

Si on néglige le transport de matière dû au mouvement d'ensemble du gaz, par l'analyse mathématique développé par Thiele [32], nous obtenons des expressions analytiques pour la vitesse de gazéification d'un morceau et pour l'efficacité de la réaction, pour des géométries différentes, en utilisant l'équation cinétique (2.50). pour une plaquette, nous obtenons :

$$r_0 = \frac{D_{eff} M_C}{L^2 \rho_c} C^s_{CO_2} \Phi \text{th}\Phi \tag{2.51}$$

et

$$\eta = \frac{\text{th}\Phi}{\Phi} \tag{2.52}$$

Pour une sphère, nous obtenons :

$$r_0 = \frac{3}{L^2}\frac{D_{eff}M_C}{\rho_c}C^s_{CO_2}\left(\frac{\Phi}{\text{th}\Phi}-1\right) \tag{2.53}$$

et

$$\eta = \frac{3}{\Phi}\left(\frac{1}{\text{th}\Phi}-\frac{1}{\Phi}\right) \tag{2.54}$$

où r_0 est la vitesse initiale de gazéification du solide, L la demi-épaisseur, dans le cas d'une plaquette, et le rayon, dans le cas d'une sphère, $C^s_{CO_2}$ la concentration en CO_2 à la surface externe du solide et Φ le critère de Thiele, donné par la formule :

$$\Phi = L\sqrt{\frac{k\rho_c}{D_{eff}M_C}} \tag{2.55}$$

Pour déterminer k, nous avons utilisé les résultats obtenus en CO_2 pur. Les valeurs sont présentées sur la Figure 2.35, en fonction de la température. Les valeurs de vitesse de gazéification, calculées par l'équation (2.51), sont présentées sur la Figure 2.36, avec les points expérimentaux obtenus en CO_2 pur sur des plaquettes minces. Nous voyons que les valeurs calculées sont en bon accord avec les celles mesurées, pour les trois types de réducteurs. L'écart entre les valeurs calculées par l'équation (2.51) et celles mesurées augmente avec l'augmentation de la taille de l'échantillon, notamment à basse température, comme le montrent les Figures 2.37 et 2.38, pour le coke H. Néanmoins, pour la température de 1100 °C, cet écart diminue considérablement. Les valeurs calculées par l'équation (2.41) sont également représentées sur ces figures. Nous voyons que, à basse température, le modèle qui utilise une expression du type Langmuir-Hinshelwood pour exprimer la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard donne des meilleurs résultats, en comparaison avec le modèle basé sur une équation cinétique simplifié du 1er ordre. Au fur et à mesure que la taille de l'échantillon augmente, le gradient de concentration en CO_2 à l'intérieure du solide devient important, notamment à haute température. Mais pour les températures élevées, l'effet ralentisseur du CO devient négligeable. Cela nous montre que, pour un gaz riche en CO_2 et à des températures suffisamment élevées, la simplification faite sur l'expression cinétique de la réaction de Boudouard est raisonnable.

La Figure 2.39 montre la vitesse de gazéification du semi-coke IC1 en fonction de la taille de l'échantillon, mesurée sur des morceaux sphériques à 1100 °C. La courbe calculée par l'équation (2.53) est également représentée sur cette figure. Nous voyons que la courbe calculée s'accorde bien avec les points expérimentaux, notamment pour les petites tailles. Au fur et à mesure que la taille de l'échantillon augmente, l'écart entre les valeurs calculées et celles obtenues expérimentalement augmente, probablement dû au fort gradient de concentration en CO_2 créé à l'intérieur du solide, car le modèle simplifié ne prend pas en compte le transport de matière par mouvement d'ensemble du gaz. Malgré cela, le modèle

simplifié prévoit raisonnablement la vitesse de gazéification du réducteur à 1100 ℃, pour un morceau sphérique.

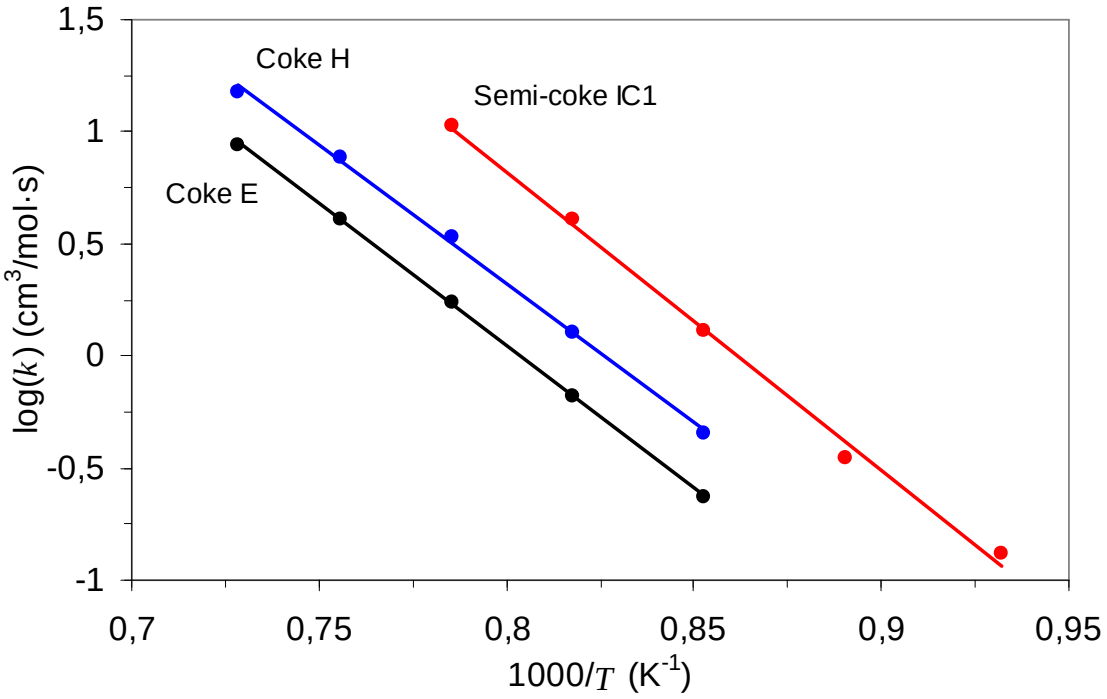


Figure 2.35. Constante *k* en fonction de la température

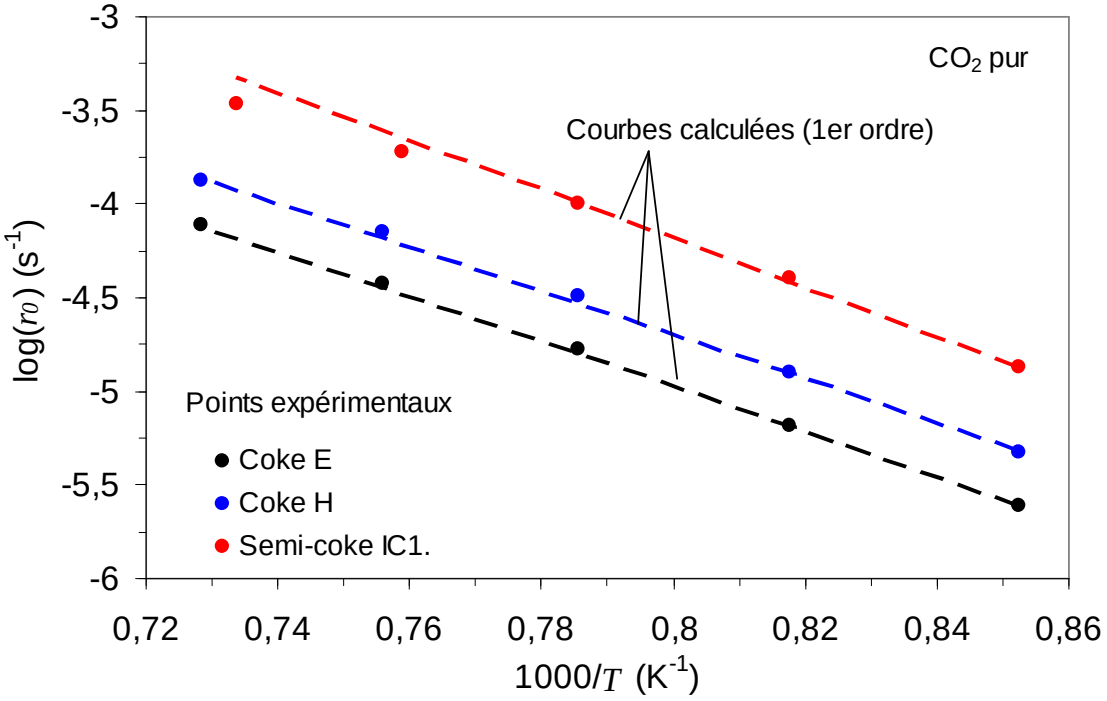


Figure 2.36. Vitesse de gazéification en CO_2 pur fonction de la température.

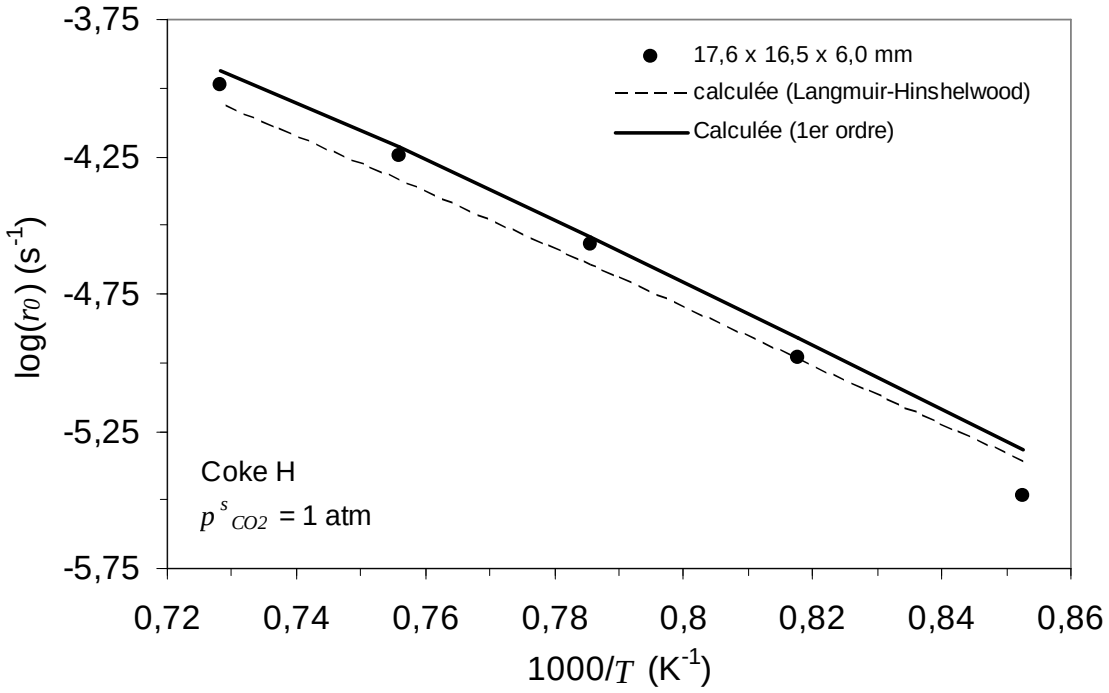


Figure 2.37. Vitesse de gazéification en CO_2 pur d'une plaquette du coke H, avec une épaisseur égale à 6 mm, en fonction de la température.

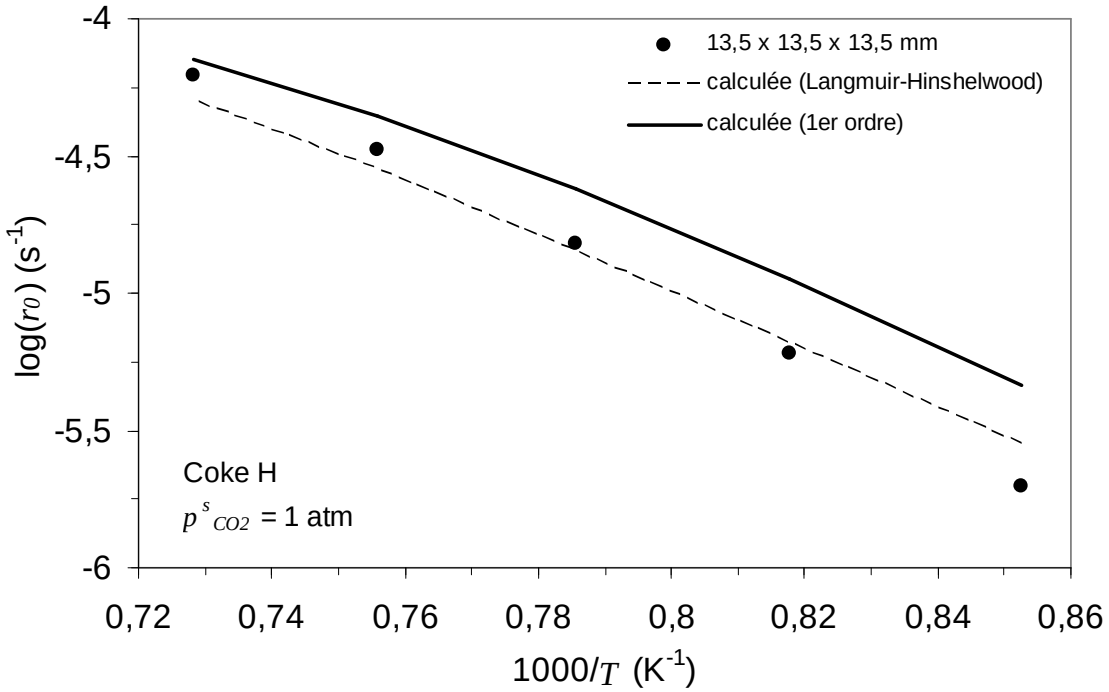


Figure 2.38. Vitesse de gazéification en CO_2 pur d'un cube du coke H, avec une arête égale à 13,5 mm, en fonction de la température.

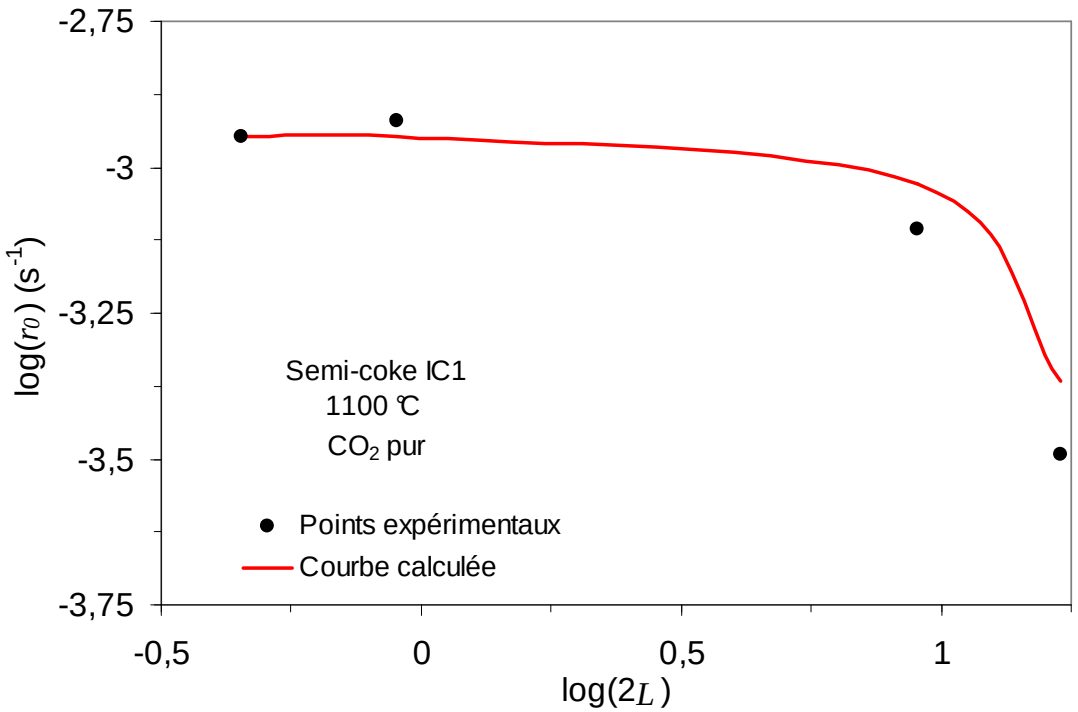


Figure 2.39. Vitesse de gazéification du semi-coke IC1 en fonction de la taille de l'échantillon, pour des morceaux sphériques.

2.8. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de gazéification d'un morceau de coke. Pour cela, nous avons caractérisé 8 cokes métallurgiques et 6 semi-cokes par leurs porosités, microtextures et réactivités au CO_2. Cette réactivité est exprimée par la vitesse de perte de masse due à la réaction de Boudouard, c'est-à-dire, par la vitesse de gazéification du carbone du réducteur à une température donnée. Nous avons également déterminé les paramètres structuraux et cinétiques qui ont alimentés un modèle mathématique de gazéification d'un morceau de coke par le CO_2.

Nous distinguons le coke métallurgique du semi-coke par leur teneur résiduelle en matières volatiles, porosité, microtexture et réactivité. Les semi-cokes présentent une teneur résiduelle en matières volatiles plus élevée que celle des cokes. En ce qui concerne la porosité, les semi-cokes peuvent être divisés en deux groupes : gonflés et denses. Les semi-cokes gonflés proviennent probablement des charbons de bas rang, avec une haute teneur en matières volatiles et une bonne plasticité. En ce qui concerne la réactivité au CO_2, les cokes sont moins réactifs que les semi-cokes et leurs réactivités se situent entre celles du graphite et du charbon de bois. Cette réactivité plus élevée des semi-cokes est liée à leur microtexture isotrope, qui est plus réactive que la microtexture anisotrope. La différence de réactivité entre les cokes peut être expliquée aussi par leur microtexture, les cokes plus réactifs étant les plus riches en inertes.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood exprime bien la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard. Les constantes cinétiques qui apparaissent dans ce modèle sont spécifiques à chaque type de carbone et doivent être déterminées expérimentalement. Les constantes k_1, k_2 et k_3, dans l'intervalle de température étudié, ont les valeurs suivantes :

— coke E :

$$k_1 = 3,98 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{194000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\text{s}^{-1}\right)$$

$$k_2 = 1,82 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{243000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\right)$$

$$k_3 = 2,69 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{46000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\right)$$

— coke H :

$$k_1 = 5,62 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{162000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\text{s}^{-1}\right)$$

$$k_2 = 3,55 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{239000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\right)$$

$$k_3 = 1,38 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{57000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\right)$$

— semi-coke IC1 :

$$k_1 = 1,15 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{240000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\text{s}^{-1}\right)$$

$$k_2 = 4,57 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{123000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\right)$$

$$k_3 = 6,92 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{41000}{R_g T}\right) \quad \left(\text{atm}^{-1}\right)$$

Les résultats de l'étude ont été interprétés par un modèle qui utilise une forme adaptée pour l'efficacité de la gazéification, développé par Aderibigbe et Szekely [5]. Les calculs montrent que la gazéification des plaquettes minces se déroule en régime chimique. Les valeurs de vitesse de gazéification mesurées expérimentalement et celles calculées par le modèle sont valables pour un degré de gazéification inférieur à 30 % de la masse initiale du solide carboné. Les constantes k_2 et k_3 diminuent avec l'augmentation de la température, de sorte que, pour un gaz riche en CO_2 et à des températures suffisamment élevées, l'équation cinétique du type Langmuir-Hinshelwood peut être simplifiée en une équation du 1er ordre. Cette expression simplifiée sera utilisée dans le chapitre suivant, dans l'étude de la

cinétique de gazéification d'un lit de coke. La constante cinétique simplifiée k, dans l'intervalle de températures étudié et pour les trois réducteurs pris comme exemples, a les valeurs suivantes :

— coke E :

$$k = 1,62 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{243000}{R_g T}\right) \quad \left(\mathrm{cm}^3 / \mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}\right)$$

— coke H :

$$k = 1,65 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{237000}{R_g T}\right) \quad \left(\mathrm{cm}^3 / \mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}\right)$$

— semi-coke IC1 :

$$k = 6,60 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{263000}{R_g T}\right) \quad \left(\mathrm{cm}^3 / \mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}\right)$$

2.9. Références bibliographiques

[1] Walker, P. L.; Rusinko, F.; Austin, L. G. Gas Reactions of Carbon. *Advances in Catalysis* **1959,** *11*, 133-221.

[2] Szekely, J.; Evans, J. W.; Sohn, H. Y. *Gas-Solid Reactions*. Academic Press: New York, **1976**.

[3] Ergun, S. Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Carbon. *J. Phys. Chem.* **1956,** *60* (4), 480-485.

[4] Strange, J. F.; Walker, P. L. Carbon-Carbon Dioxide Reaction - Langmuir-Hinshelwood Kinetics at Intermediate Pressures. *Carbon* **1976,** *14* (6), 345-350.

[5] Aderibigbe, D. A.; Szekely, J. Studies in coke reactivity: part 1 reaction of conventionally produced coke with CO-CO_2 mixtures over temperature range 850-1000℃. *Ironmaking and Steelmaking* **1981,** *8* (1), 11-19.

[6] Mehrotra, S. P.; Sinha, V. K. Catalytic Effect of Iron on the Carbon-Carbon Dioxide Reaction-Kinetics. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **1983,** *23* (9), 723-730.

[7] Wu, P. C.; Lower, W. E.; Hottel, H. C. Reaction-Kinetics of Carbon-Dioxide with Electrode Carbon Particles. *Fuel* **1988,** *67* (2), 205-214.

[8] Huttinger, K. J. A Method for the Determination of Active-Sites and True Activation-Energies in Carbon Gasification.1. Theoretical Treatment. *Carbon* **1990,** *28* (4), 453-456.

[9] Huttinger, K. J.; Fritz, O. W. the Carbon-Carbon Dioxide Reaction - An Extended Treatment of the Active-Site Concept. *Carbon* **1991,** *29* (8), 1113-1118.

[10] Bandyopadhyay, D.; Ghosh, A. Validity of rate equation based on Langmuir-Hinshelwood mechanism for gasification of carbon - A reappraisal. *Steel Res.* **1996,** *67* (3), 79-86.

[11] Everson, R. C.; Neomagus, H.; Kasaini, H.; Njapha, D. Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: Gasification with carbon dioxide and steam. *Fuel* **2006,** *85* (7-8), 1076-1082.

[12] Hatano, M.; Miyazaki, T.; Iwanaga, Y. Mathematical-Model for Blast-Furnace Operation Considering the Degradation of Coke By Gasification. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **1980,** *20* (5), 292-300.

[13] Matsui, I.; Kunii, D.; Furusawa, T. Study of Char Gasification by Carbon-Dioxide.1. Kinetic-Study by Thermogravimetric Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987,** *26* (1), 91-95.

[14] Turkdogan, E. T.; Vinters, J. V. Kinetics of oxidation of graphite and charcoal in carbon dioxide. *Carbon* **1969,** *7* (1), 101-117.

[15] Turkdogan, E. T.; Vinters, J. V. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. *Carbon* **1970,** *8* (1), 39-53.

[16] Vogt, D.; Steiler, J. M.; Duchene, J. M. New Trends in Blast-Furnace Coke Characterization. *Rev. Metall.-Cah. Inf. Techn.* **1988,** *85* (8-9), 651-660.

[17] Loison, R.; Foch, P.; Boyer, A. *Coke: Quality and Production*. 2nd ed.; Butterworth & Co (Publishers) Ltd: Cambridge, **1989**.

[18] Lenoir, E. Contribution à l'analyse morphologique quantitative des textures du coke sidérurgique. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Orléans, **1982**.

[19] Sharma, R.; Dash, P. S.; Banerjee, P. K.; Kumar, D. Effect of coke micro-textural and coal petrographic properties on coke strength characteristics. *ISIJ Int.* **2005,** *45* (12), 1820-1827.

[20] Vogt, D.; Depoux, M. Coke Reactivity Prediction by Texture Analysis. *Fuel Process. Technol.* **1990,** *24*, 99-105.

[21] Benedict, L. G.; Thompson, R. R. Coke-Carbon Reactions in the Study of Factors Affecting Coke Quality. *Int. J. Coal Geol.* **1980,** *1* (1), 19-34.

[22] Pusz, S.; Kwiecinska, B.; Koszorek, A.; Krzesinska, M.; Pilawa, B. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. *Int. J. Coal Geol.* **2009,** *77* (3-4), 356-362.

[23] Lundgren, M.; Okvist, L. S.; Bjorkman, B. Coke Reactivity under Blast Furnace Conditions and in the CSR/CRI Test. *Steel Research International* **2009,** *80* (6), 396-401.

[24] Pusz, S.; Krzesinska, M.; Smedowski, L.; Majewska, J.; Pilawa, B.; Kwiecinska, B. Changes in a coke structure due to reaction with carbon dioxide. *Int. J. Coal Geol. In Press, Corrected Proof*.

[25] Fujita, H.; Hijiriyama, M.; Nishida, S. Gasification Reactivities of Optical Textures of Metallurgical Cokes. *Fuel* **1983,** *62* (8), 875-879.

[26] Sakawa, M.; Sakurai, Y.; Hara, Y. Influence of Coal Characteristics on CO_2 Gasification. *Fuel* **1982,** *61* (8), 717-720.

[27] Szekely, J. *Fluid Flow Phenomena in Metals Processing*. Academic Press: New York, 1979.

[28] Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. Third ed.; McGraw-Hill: Singapore, 1981.

[29] Szekely, J.; Themelis, N. J. *Rate Phenomena in Process Metallurgy*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1971.

[30] Geiger, G. H.; Poirier, D. R. *Transport Phenomena in Metallurgy*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.: California, 1973.

[31] Seshadri, V.; Pereira, R. O. D. Comparison of Formulas for Determining Heat-Transfer Coefficient Of Packed-Beds. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **1986,** *26* (7), 604-610.

[32] Thiele, E. W. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Industrial & Engineering Chemistry* **1939,** *31* (7), 916 - 920.

[33] Wheeler, A. Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores. *Advances in Catalysis* **1951,** *3*, 249-327.

[34] Weisz, P. B.; Prater, C. D. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. *Advances in Catalysis* **1954,** *6*, 143 - 196.

[35] Roberts, G. W.; Satterfield, C. N. Effectiveness Factor for Porous Catalysts. Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expressions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1965,** *4* (3), 288-&.

[36] Knudsen, C. W.; Roberts, G. W.; Satterfield, C. N. Effect of Geometry on Catalyst Effectiveness Factor - Langmuir-Hinshelwood Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1966,** *5* (3), 325-&.

[37] Tien, R. H.; Turkdogan, E. T. Incomplete Pore Diffusion Effect on Internal Burning of Carbon. *Carbon* **1970,** *8* (5), 607-621.

[38] Aderibigbe, D. A.; Szekely, J. Studies in Coke Reactivity.2. Mathematical-Model of Reaction with Allowance for Pore Diffusion and Experimental-Verification. *Ironmak. Steelmak.* **1982,** *9* (1), 32-43.

[39] Tien, R. H.; Turkdogan, E. T. Mathematical-Analysis of Nonisothermal Mass-Transfer Process - Application to Oxidation of Carbon with CO_2-CO Mixtures. *Carbon* **1972,** *10* (1), 35-49.

[40] Bandyopadhyay, D.; Chakraborti, N.; Ghosh, A. Re-Evaluation of Heat-Transfer Effects in Carbon Gasification Reaction. *Steel Res.* **1988,** *59* (12), 537-541.

[41] Bandyopadhyay, D.; Chakraborti, N.; Ghosh, A. Heat and Mass-Transfer Limitations in Gasification of Carbon by Carbon-Dioxide. *Steel Res.* **1991,** *62* (4), 143-161.

[42] Gomez-Barea, A.; Ollero, P.; Arjona, R. Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects. *Fuel* **2005,** *84* (12-13), 1695-1704.

[43] Turkdogan, E. T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. Academic Press: New York, **1980**.

[44] Evans, R. B.; Watson, G. M. Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure. *J. Chem. Phys.* **1961,** *35* (6), 2076-2083.

[45] Scott, D. S.; Dullien, F. A. L. Diffusion of Ideal Gases in Capillaries and Porous Solids. *Aiche J.* **1962,** *8* (1), 113-117.

[46] Eddings, E. G.; Sohn, H. Y. Simplified Treatment of The Rates of Gas-Solid Reactions Involving Multicomponent Diffusion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993,** *32* (1), 42-48.

[47] Patisson, F.; Francois, M. G.; Ablitzer, D. A non-isothermal, non-equimolar transient kinetic model for gas-solid reactions. *Chem. Eng. Sci.* **1998,** *53* (4), 697-708.

[48] Wen, C. Y.; Wu, N. T. Analysis of Slow Reactions in a Porous Particle. *Aiche J.* **1976,** *22* (6), 1012-1021.

[49] Fott, P.; Straka, P. Effect of Pore Diffusion on Reactivity of Lump Coke. *Fuel* **1987,** *66* (9), 1281-1288.

[50] Zhao, G. H.; Lawson, F. Effect of pore diffusion on reactivity of lump coke. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C-Miner. Process. Extr. Metall.* **1996,** *105*, C63-C71.

[51] Story, S. R.; Fruehan, R. J. Kinetics of Oxidation of carbonaceous Materials by CO_2 and H_2O between 1300 degrees C and 1500 degrees C. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* **2000,** *31* (1), 43-54.

[52] Ollero, P.; Serrera, A.; Arjona, R.; Alcantarilla, S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination. *Fuel* **2002,** *81* (15), 1989-2000.

[53] Kajitani, S.; Suzuki, N.; Ashizawa, M.; Hara, S. CO_2 gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier. *Fuel* **2006,** *85* (2), 163-169.

[54] Iwanaga, Y.; Takatani, K. Mathematical-Model Analysis for Oxidation of Coke at High-Temperature. *ISIJ Int.* **1989,** *29* (1), 43-48.

[55] Turkdogan E. T.; Olsson, R. G.; Vinters, J. V. Pore Characteristics of Carbons. *Carbon* **1970,** *8* (4), 545-564.

[56] Shigeno, Y.; Kobayashi, S.; Omori, Y. Effective Diffusivity of Gas through Coke. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **1987,** *27* (3), 169-175.

[57] Shigeno, Y.; Kobayashi, S.; Omori, Y. High-Temperature Measurement of the Effective Diffusivity through Coke and Graphite by the Wicke-Kallenbach Method. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **1988,** *28* (9), 697-704.

[58] ISO-1171, Détermination du taux de cendres. *Association Française de Normalisation* **1997**, 3 p.

[59] ISO-562, Houille et coke - Détermination des matières volatiles. *Association Française de Normalisation* **1998**, 7 p.

[60] Shin, S.; Sahajwalla, V.; Kang, T.; Lu, L. M. Properties and reactivity of coal chars for COREX process. In *Minprex 2000: International Congress On Mineral Processing And Extractive Metallurgy*, Australasian Inst Mining & Metallurgy: Parkville Victoria, **2000**; pp 587-596.

[61] Duretz, M. La combustion dans le four Water-Jacket à plomb. Influence des caractéristiques du coke et des paramètres de conduite. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, **1989**.

[62] Kaczorowski, J. The Boudouard reaction in manganese production. Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2006**.

[63] Kawakami, M.; Taga, H.; Takenaka, T.; Yokoyama, S. Micro pore structure and reaction rate of coke, wood charcoal and graphite with CO_2. *ISIJ Int.* **2004,** *44* (12), 2018-2022.

[64] Rouzaud, J. N.; Vogt, D.; Oberlin, A. Coke Properties and Their Microtexture.1. Microtextural Analysis - A Guide for Cokemaking. *Fuel Process. Technol.* **1988,** *20* (1-3), 143-154.

[65] Vogt, D.; Weber, J. V.; Rouzaud, J. N.; Schneider, M. Coke Properties And Their Microstructure.2. Coke Carboxyreactivity - Relations to Their Texture. *Fuel Process. Technol.* **1988,** *20* (1-3), 155-162.

[66] Duval, B.; Guet, J. M.; Richard, J. R.; Rouzaud, J. N. Coke Properties and Their Microtexture.3. 1st Results about Relationship between Microtexture and Reactivity of Some Cokes. *Fuel Process. Technol.* **1988,** *20* (1-3), 163-175.

[67] Lin, S. Y.; Hirato, M.; Horio, M. The Characteristics of Coal Char Gasification at Around Ash Melting Temperature. *Energy Fuels* **1994,** *8* (3), 598-606.

[68] Warczok, A.; Utigard, T. A. Rate of reactions between carbon dioxide and graphite. *Steel Res.* **2000,** *71* (8), 277-280.

[69] Kawakami, M.; Mizutani, Y.; Ohyabu, T.; Murayama, K.; Takenaka, T.; Yokoyama, S. Reaction kinetics of coke and some carbonaceous materials with CO_2 and coke strength after reaction. *Steel Res. Int.* **2004,** *75* (2), 93-98.

[70] Kwon, T. W.; Kim, S. D.; Fung, D. P. C. Reaction-Kinetics of Char-CO_2 Gasification. *Fuel* **1988,** *67* (4), 530-535.

[71] Zamalloa, M.; Ma, D.; Utigard, T. A. Oxidation Rates of Industrial Cokes with CO_2 and Air. *ISIJ Int.* **1995,** *35* (5), 458-463.

[72] Kulaots, I.; Hsu, A.; Suuberg, E. M. The role of porosity in char combustion. *Proc. Combust. Inst.* **2007,** *31*, 1897-1903.

[73] Zhu, W. K.; Song, W. L.; Lin, W. G. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass. *Fuel Process. Technol.* **2008,** *89* (9), 890-896.

[74] Hatano, M.; Miyazaki, T.; Iwanaga, Y. Influence of Alkali on the Coke Properties. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **1980,** *20* (9), 592-598.

[75] Gaballah, I.; Szekely, J. Correlation between Reduction of Wustite and Coke Gasification in Blast-Furnace Stack.1. Simulation Method and Effect of Alkalis. *Mémoires et Études Scientifiques de la Revue de Métallurgie* **1983,** *80* (2), 61-71.

[76] Tomita, A. Catalysis of carbon-gas reactions. *Catal. Surv. Jpn.* **2001,** *5* (1), 17-24.

[77] Grigore, M.; Sakurovs, R.; French, D.; Sahajwalla, V. Influence of mineral matter on coke reactivity with carbon dioxide. *ISIJ Int.* **2006,** *46* (4), 503-512.

[78] Kaczorowski, J.; Lindstad, T.; Syvertsen, M. The influence of potassium on the Boudouard reaction in manganese production. *ISIJ Int.* **2007,** *47* (11), 1599-1604.

[79] Nomura, S.; Terashima, H.; Sato, E.; Naito, M. Some fundamental aspects of highly reactive iron coke production. *ISIJ Int.* **2007,** *47* (6), 823-830.

[80] Nomura, S.; Kitaguchi, H.; Yamaguchi, K.; Naito, M. The characteristics of catalyst-coated highly reactive coke. *ISIJ Int.* **2007,** *47* (2), 245-253.

[81] Gupta, S.; French, D.; Sakurovs, R.; Grigore, M.; Sun, H.; Cham, T.; Hilding, T.; Hallin, M.; Lindblom, B.; Sahajwalla, V. Minerals and iron-making reactions in blast furnaces. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008,** *34* (2), 155-197.

[82] Hilding, T.; Gupta, S.; Sahajwalla, V.; Bjorkman, B.; Wikstrom, J. O. Degradation behaviour of a high CSR coke in an experimental blast furnace: Effect of carbon structure and alkali reactions. *ISIJ Int.* **2005,** *45* (7), 1041-1050.

[83] Satterfield, C. N. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. MIT Press: Cambridge, **1970**.

[84] Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*. Second ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2002**.

[85] Weisz, P. B.; Schwartz, A. B. Diffusivity of Porous-Oxide-Gel Derived Catalyst Particles. *J. Catal.* **1962,** *1* (5), 399-406.

[86] Turkdogan, E. T.; Koump, V.; Vinters, J. V.; Perzak, T. F. Rate of oxidation of graphite in carbon dioxide. *Carbon* **1968,** *6* (4), 467.

Chapitre 3. Étude de la cinétique de gazéification d'un lit de coke

3.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la cinétique de gazéification d'un morceau de coke individuel. Nous avons vu que sa vitesse de gazéification est liée aux paramètres structuraux (porosité et tortuosité), aux paramètres intrinsèques du type de carbone (constantes cinétiques) et aussi aux paramètres qui déterminent le transfert externe de matières et chaleur depuis le gaz environnant le morceau jusqu'à sa surface (coefficient de transfert externe).

Dans le présent chapitre, nous allons appliquer les informations obtenues pour un morceau individuel dans l'analyse d'un système réactionnel composé d'un ensemble de particules dans un flux gazeux. L'objectif ici est de se rapprocher de la situation industrielle en étudiant la cinétique de gazéification d'un lit fixe de coke par un modèle numérique, qui utilise comme données des grandeurs facilement mesurées, comme les constantes cinétiques et la porosité du solide.

3.2. Rappel bibliographique sur la gazéification d'un lit de coke

Pendant la gazéification d'un lit de coke dit "fixe", les morceaux sont immobiles, les uns par rapport aux autres et par rapport aux parois du réacteur. Il est chargé avec le solide et le gaz réactif est injecté à travers le lit. À la fin de l'intervalle de temps de réaction, les morceaux gazéifiés sont retirés du réacteur et un nouveau cycle recommence. À l'échelle de laboratoire, le test *CRI/CSR* [1] en est un exemple typique. À l'échelle industrielle un lit d'agglomération de minerai de fer offre le même cas de figure [2-4].

Le système réactionnel le plus souvent utilisé industriellement est le réacteur à contre courant, où les solides descendent par gravité tandis que le flux gazeux monte vers le gueulard. La grande majorité des modèles cinétiques publiés sur la gazéification d'un lit de coke sont consacrés à l'étude de ce type de réacteurs industriels. Les exemples les plus caractéristiques sont les réacteurs pyrométallurgiques, comme le haut-fourneau et le cubilot de fonderie [5-8], et les gazéifieurs utilisés pour la gazéification ou combustion du charbon [9-15]. Dans ces réacteurs, le coke forme un massif granulaire et brûle au contact du gaz qui le traverse. Donc, nous avons deux zones de consommation du carbone juxtaposées, une zone de combustion par l'oxygène et une zone de gazéification par le CO_2 formé lors de la combustion.

En ce qui concerne les réacteurs pyrométallurgiques, nous distinguons les travaux réalisés par Meysson pour le cubilot de fonderie [5] et par Duretz [16] pour le four à plomb.

Ils ont construit chacun un modèle numérique pour simuler le fonctionnement des ces deux réacteurs métallurgiques. Leurs modèles assimilent le réacteur à une superposition de tranches minces horizontales à l'intérieure desquelles les températures et compositions chimiques des phases sont supposées uniformes. Ils calculent par différences finies, pour un régime permanent, les profils de températures et d'avancement des réactions chimiques, sur la hauteur de la cuve. Dans notre travail nous nous inspirons particulièrement de la thèse de doctorat présentée par Duretz, qui a étudié la cinétique de gazéification du coke à trois échelles différentes : l'échelle d'un grain individuel, l'échelle d'un lit granulaire et l'échelle d'un réacteur industriel. Il met l'accent sur la cinétique de la réaction de Boudouard, vu que le degré d'oxydation final du gaz de combustion dépend surtout de cette réaction.

3.2.1. Le flux gazeux à travers un lit granulaire fixe

Un lit constitué de particules distribuées uniformément dans l'espace peut être caractérisé par son indice de vide (ε), par la taille des particules (d) et par leur facteur de forme (f). L'indice de vide est défini de la façon suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_l - V_c}{V_l} \tag{3.1}$$

où V_l est le volume total du lit et V_c est le volume occupé par les particules.

La taille de particules non-sphériques est exprimée par un diamètre équivalent, d_e, défini comme étant le diamètre de la sphère qui a un volume égale à celui de la particule, et par le facteur de forme, défini comme :

$$f = \frac{surface\ de\ la\ sphère\ de\ diamètre\ équivalent}{surface\ de\ la\ particule} \tag{3.2}$$

Donc, pour une particule sphérique, f sera égale à l'unité.

La perte de charge due à la présence du lit granulaire, qui agit comme un obstacle au passage du gaz, peut être calculée par l'équation proposée par d'Ergun [17] :

$$\frac{\Delta P}{Z} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_g v_0}{(fd_e)^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g v_0^2}{fd_e} \tag{3.3}$$

où ΔP est la perte de charge, Z est la hauteur du lit, v_0 est la vitesse du gaz dans la colonne vide.

3.2.2. Transfert de matière dans un lit granulaire fixe

Le flux massique depuis le gaz environnant vers la surface d'un morceau de coke est égal au produit du coefficient de transfert externe de matière et de la force motrice pour la diffusion, qui est la différence de concentration en CO_2 entre le gaz et la surface du morceau.

En un point donné du lit, la valeur de cette force motrice sera donnée par la différence de concentration en CO_2 entre le gaz qui rempli l'espace "vide" entre les morceaux et la surface des morceaux adjacent à ce gaz :

$$N^s_{CO_2} = h_{CO_2}\left(C^g_{CO_2} - C^s_{CO_2}\right) \tag{3.4}$$

où $N^s_{CO_2}$ est le flux surfacique transféré du gaz vers le morceau, h_{CO_2} est le coefficient de transfert externe de matière et $C^g_{CO_2}$ et $C^s_{CO_2}$ sont les concentrations en CO_2 dans le flux gazeux et à la surface externe du morceau.

De nombreuses corrélations sont disponibles pour calculer le coefficient de transfert externe de matière dans un lit granulaire. Dans la suite, et par analogie avec le coefficient de transfert thermique, nous utiliserons l'expression de Ranz-Marshall, corrigée en tenant compte de l'indice de vide [18] :

$$h_{CO_2} = \frac{D_{AB}}{L}\left(2,0 + 0,6\left(\mathrm{Sc}\right)^{1/3}\left(\frac{\mathrm{Re}}{\varepsilon}\right)^{1/2}\right) \tag{3.5}$$

où L est la longueur caractéristique de la particule (le diamètre pour une particule sphérique), D_{AB} est le coefficient de diffusion du CO_2 dans un mélange gazeux binaire, Sc est le nombre de Schmidt et Re est le nombre de Reynolds.

3.2.3. Gazéification d'un lit fixe de coke en régime isotherme

Considérons un réacteur tubulaire, dans lequel un flux de CO_2 passe à travers un lit fixe de coke et réagit avec le carbone selon une réaction du premier ordre par rapport à la concentration du gaz réactif. Une tranche infinitésimale d'un tel réacteur est schématisée dans la Figure 3.1. En régime stationnaire, si on néglige le flux dû au mouvement d'ensemble du gaz et la dispersion axiale, le système peut être décrit par un bilan matière sur le CO_2 et sur le coke dans la tranche d'épaisseur dz donné par :

$$S_R v_g\, C_{CO_2}\Big|_z = S_R v_g\, C_{CO_2}\Big|_{z+dz} + r_g\left(1-\varepsilon\right)\frac{\rho_c}{M_C} S_R\, dz \tag{3.6}$$

où S_R est la surface de la section droite du réacteur et v_g est la vitesse du gaz. Pour une vitesse v_g constante, il vient :

$$v_g \frac{dC_{CO_2}}{dz} = -\frac{\rho_c}{M_C}\left(1-\varepsilon\right) r_g \tag{3.7}$$

où r_g est la vitesse globale de gazéification du coke. Si on considère que la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard est exprimée par une expression du type $r = kC_{CO_2}$, l'équation (3.7) peut être écrite sur la forme :

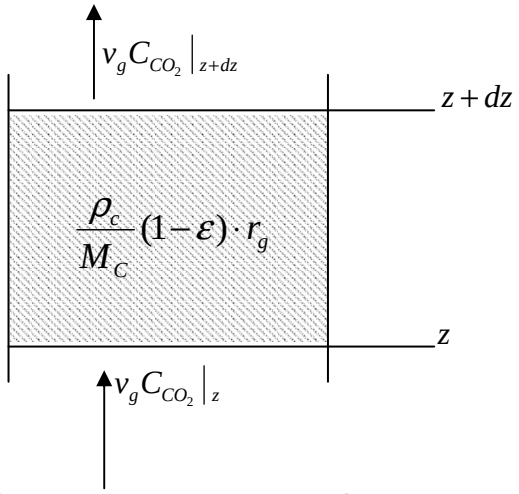


Figure 3.1. Schéma d'une tranche infinitésimale d'un réacteur.

$$v_g \frac{dC_{CO_2}}{dz} = -\frac{(1-\varepsilon)\rho_c}{M_C} k_0 C^g_{CO_2} \tag{3.8}$$

$$r_g = k_0 C^g_{CO_2} = \left(\frac{1}{\frac{1}{S M_C h_{CO_2}} + \frac{1}{\eta k}} \right) C^g_{CO_2} \tag{3.9}$$

où S est la surface externe des morceaux de coke par unité de mase du lit. Le bilan matière sur le solide peut être écrit sur la forme :

$$\frac{dC_C}{dt} = -\frac{\rho_c}{M_C}(1-\varepsilon) r_g \tag{3.10}$$

où C_C est la concentration du carbone dans le solide. Les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} C^g_{CO_2}(z) = C^0_{CO_2} \quad \text{à} \quad z=0 \quad \text{pour} \quad t \geq 0 \\ r_g = r_0 \quad \text{en} \quad t=0 \quad \text{pour} \quad z \geq 0 \end{cases} \tag{3.11}$$

où $C^0_{CO_2}$ est la concentration en CO_2 à l'entrée du réacteur et r_0 est la vitesse initiale de gazéification du coke.

3.3. Réducteurs étudiés et appareillage expérimental

Dans ce chapitre nous étudions les mêmes réducteurs que le chapitre précédent, à l'exception des trois semi-cokes industriels IC1, IC2 et IC3, disponibles en trop faible quantité.

Pour étudier la cinétique de gazéification d'un lit de coke, nous avons utilisé un appareillage DASFOS, conçu pour le test standard CRI/CSR, mais qui fonctionne en macrothermobalance. Un schéma de l'appareil utilisé pour le test de réactivité est montré à

la Figure 3.2 et la Figure 3.3 montre sa photographie. Le banc d'essai est constitué d'un four cylindrique à l'intérieur duquel est placé le réacteur, qui consiste en un tube cylindrique en acier inoxydable. Ce tube est accroché à une extrémité du fléau, tandis qu'un poids, qui repose sur une balance numérique branchée à un ordinateur, est accroché à l'autre extrémité. La variation de masse de l'échantillon avec le temps de réaction est enregistrée de façon continue, en mesurant la masse de l'ensemble (réacteur + échantillon). Les thermocouples de régulation de la température du four et de l'échantillon sont du type K (Chromel/Alumel). À l'intérieur du réacteur sont placés 5 thermocouples, positionnés à différentes hauteurs au niveau de l'échantillon, pour mesurer le profil thermique dans le lit de coke. La gamme de températures de travail du four est comprise entre 25 et 1200 ℃. Le débit total du gaz à l'entrée du réacteur est fixé par trois débitmètres massiques branchés à des bouteilles qui contiennent des différents types de gaz, ce qui permet de régler la composition du flux gazeux. L'existence d'un lit de billes en alumine juste au-dessous du lit de coke permet de bien distribuer et préchauffer le gaz.

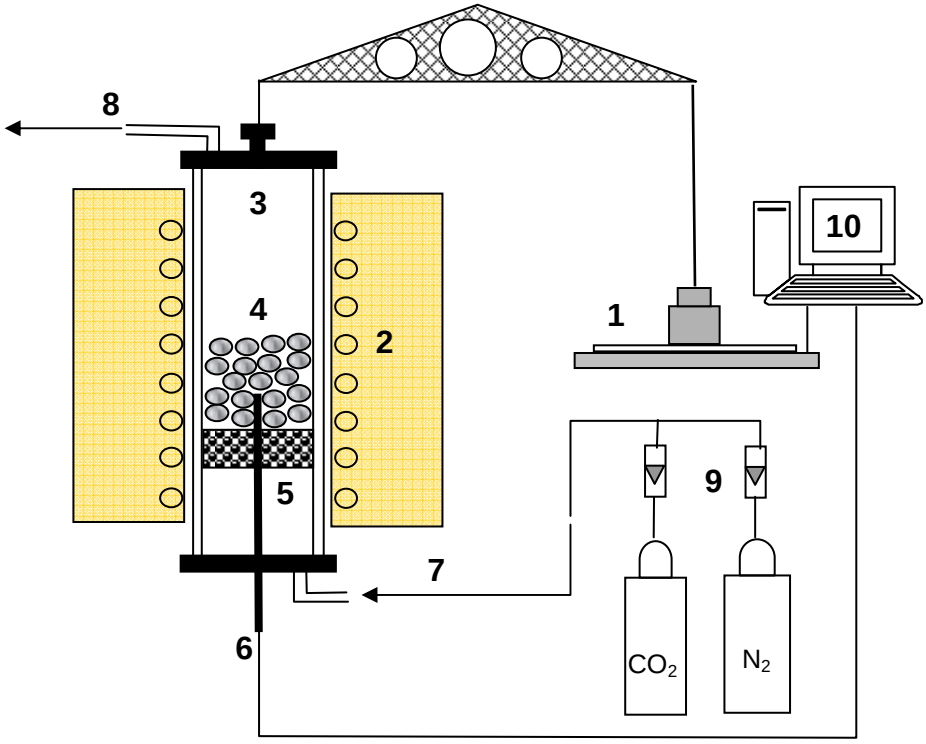


Figure 3.2. Schéma de l'appareillage expérimental utilisé dans l'étude de la cinétique de gazéification d'un lit de coke : (1) balance, (2) four, (3) réacteur, (4) lit de coke, (5) lit de billes en alumine pour le préchauffage du gaz, (6) thermocouple, (7) entrée des gaz, (8) sortie des gaz, (9) débitmètres massiques et (10) ordinateur.

(a)

(b)

Figure 3.3. Photo de l'appareillage expérimentale utilisé pour étudier la cinétique de gazéification d'un lit de coke : (a) réacteur, (b) balance.

3.4. Protocole expérimental

Pour vérifier l'influence du type de réducteur sur la vitesse de gazéification du lit granulaire et faire une comparaison entre leurs réactivités apparentes, nous avons appliqué les mêmes conditions expérimentales à tous les matériaux carbonés étudiés. Dans un essai standard, un échantillon de coke (ou semi-coke) sec de 200 g, d'une taille de grain comprise entre 19,0 et 22,4 mm, est gazéifié à 1100 °C pendant 2 h. Le gaz réactif à l'entrée du réacteur est du CO_2 pur. Tout d'abord l'échantillon est chauffé jusqu'à la température de réaction sous N_2 à 10 L/min. Ensuite, le flux d'azote est remplacé par le flux de CO_2 à

5 L/min. À la fin du palier isotherme, le flux de CO_2 est remplacé par un flux d'azote à 10 L/min, et l'échantillon est refroidit jusqu'à la température ambiante.

Pour étudier l'influence de la taille de grain sur la vitesse de gazéification du lit de coke, nous avons fait varier la granulométrie de l'échantillon, tandis que tous les autres paramètres (masse de l'échantillon, température, temps de réaction et composition du gaz réactif à l'entrée du réacteur) ont été les mêmes que pour l'essai standard.

L'influence de la température a été étudiée en utilisant la même procédure adoptée pour le morceau de coke individuel, présentée dans le chapitre 2. Les conditions expérimentales ont été les mêmes que celles employées pour l'essai standard, à l'exception de la température, qui a varié entre 950 et 1100 ℃ .

Pour étudier l'influence de la composition du gaz à l'entrée du réacteur, nous avons fait varier la concentration en CO_2 du gaz réactif pendant un essai standard. Pour cela nous avons utilisé des mélanges CO_2-CO. La composition du gaz insufflé à l'entrée du réacteur a été maintenue constante pendant des intervalles de temps dont la durée a été fonction de la composition du gaz et de la réactivité du réducteur. Le Tableau 3.1 résume les différentes conditions expérimentales utilisées dans les essais.

Tableau 3.1. Conditions expérimentales utilisées dans l'étude de la cinétique gazéification d'un lit de coke.

Paramètre	Masse (g)	Taille de grain (mm)	Température (℃)	Débit de gaz (L/min)	CO_2 (vol. %)
Essai standard	200	19,0 -22,4	1100	5	100
Taille de grain	200	6,3 – 8,0 10,0 – 12,5 14,0 – 16,0 19,0 – 22,4	1100	5	100
Température	200	19,0 – 22,4	950 1000 1050 1100	5	100
Composition du gaz	200	19,0 – 22,4	1100	5	100 80 60 40

3.5. Résultats

3.5.1. Vitesse de gazéification des lits de coke des différents réducteurs

La Figure 3.4 montre les courbes thermogravimétriques typiquement obtenues lors d'un essai standard, en utilisant la macrothermobalance. Le gaz insufflé à l'entré du réacteur à été du CO_2 pur. Nous observons une perte de masse pendant le chauffage sous N_2 pour tous les échantillons présentés sur cette figure. Dans le cas des cokes, cette perte de masse est liée à l'effet combiné de la poussée d'Archimède et de la convection gazeuse dans le four dues au chauffage du gaz, même s'ils gardent encore une petite quantité de matières volatiles résiduelles (0 – 2 %). Dans le cas des semi-cokes, cette perte de masse est due également au dégagement de matières volatiles résiduelles, présentes en quantité non négligeable (5 – 15 %). Puis, avec l'introduction du CO_2 dans le réacteur, la vitesse de perte de masse des lits granulaires reste à peu près constante jusqu'à un degré de gazéification d'environ 30 % par rapport à la masse initiale de l'échantillon.

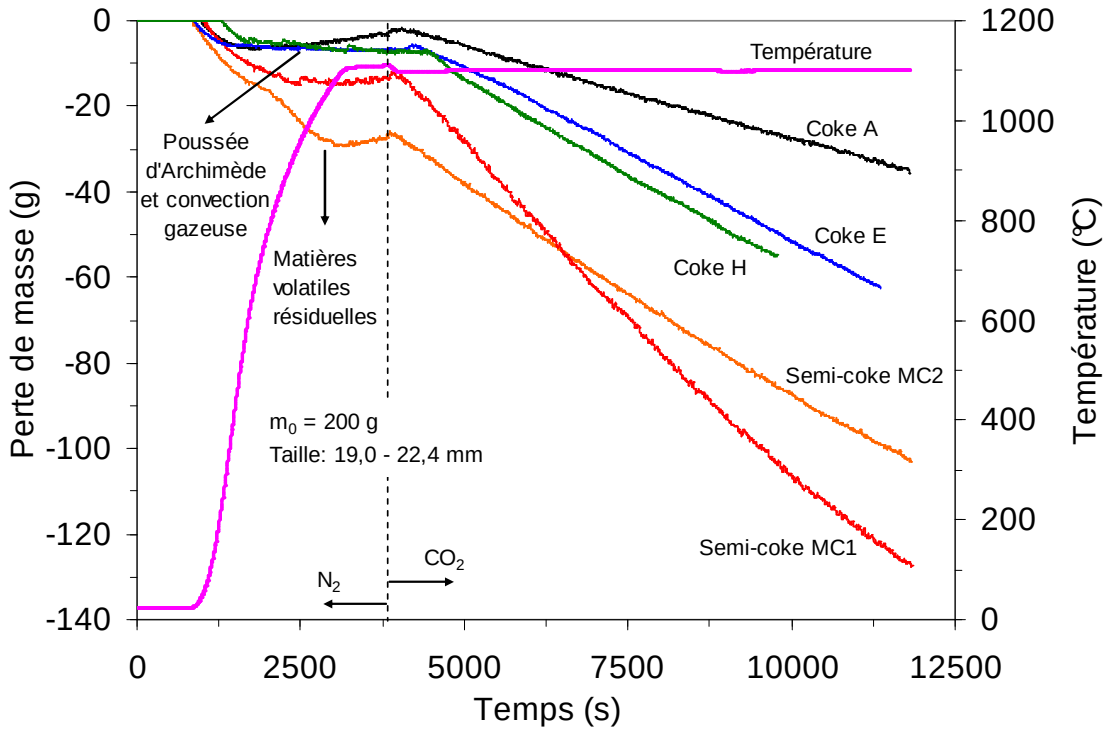


Figure 3.4. Courbes de perte de masse de lits granulaires pendant un essai standard. Température et composition du gaz à l'entrée du réacteur : 1100 °C et CO_2 pur.

La Figure 3.5 montre le degré de gazéification des lits granulaires des réducteurs en fonction du temps dans les conditions expérimentales standards. La pente de la courbe reste constante jusqu'à environ X = 0,30, pour tous les réducteurs étudiés. Donc, nous calculons la vitesse de gazéification du lit de coke par l'équation suivante :

$$r_{g-lit} = \left.\frac{dX}{dt}\right|_{X \leq 0,30} \quad \left(s^{-1}\right) \tag{3.12}$$

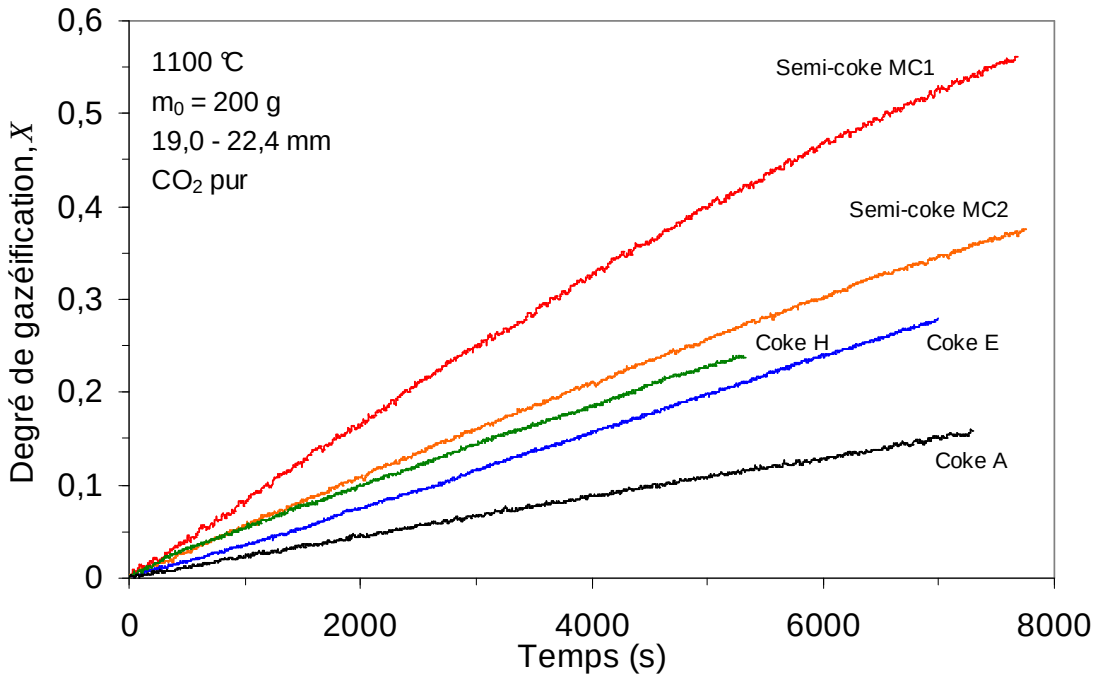


Figure 3.5. Degré de gazéification des lits granulaires en fonction du temps dans les conditions standards.

Le Tableau 3.2 montre les vitesses de gazéification des lits de coke dans les conditions standard pour les différents réducteurs étudiés. Ces résultats sont présentés également sur le graphique de la Figure 3.6. Si nous définissons la vitesse de gazéification comme un indice de réactivité, nous voyons que les semi-cokes sont plus réactifs que les cokes, comme nous avons déjà vu pour la réactivité des morceaux isolés.

Tableau 3.2. Vitesse de gazéification des lits de coke dans les conditions standard.

Coke	$r_{g\text{-}lit}$ (s^{-1}) x 10^{-5}
A	2,78
B	2,81
C	3,01
D	3,39
E	4,04
F	3,65
G	4,90
H	5,09
MC1	8,24
MC2	5,03
MC3	6,68

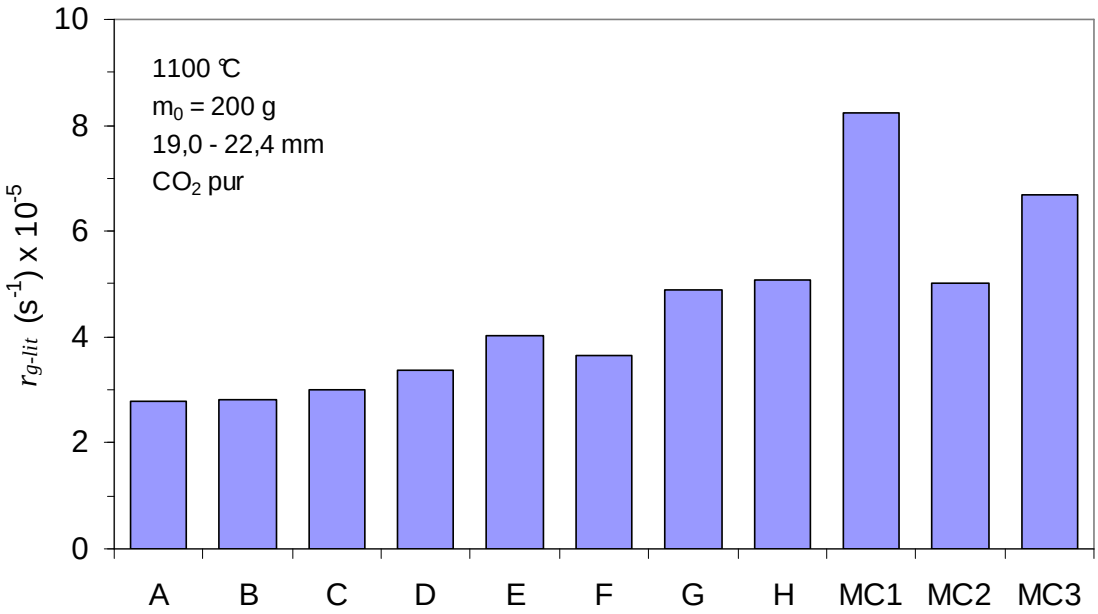


Figure 3.6. Vitesse de gazéification des lits granulaires des différents réducteurs étudiés dans les conditions standards (19,0 – 22,4 mm, 1100 ℃ et CO_2 pur).

3.5.2. Influence de la taille des grains

La Figure 3.7 montre la vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la taille moyenne des grains, pour les cokes A, E et H. La vitesse de gazéification du lit de coke diminue avec l'augmentation de la taille moyenne des grains, étant cette diminution légèrement plus prononcée pour le coke H, qui est plus réactif que les cokes A et E

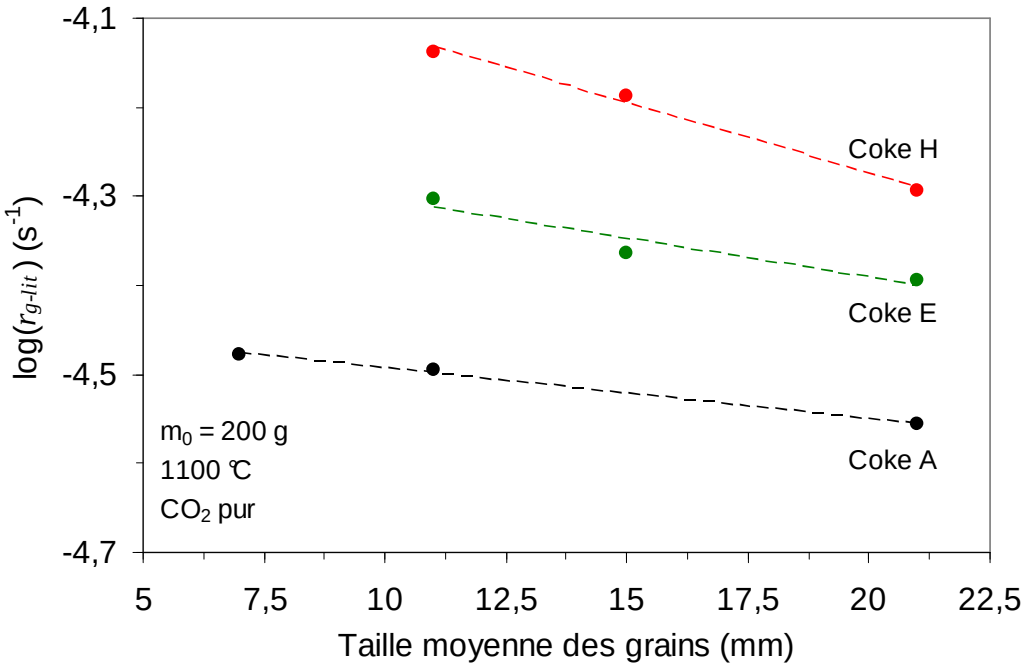


Figure 3.7. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la taille moyenne des grains à 1100 ℃.

3.5.3. Influence de la température

La Figure 3.8 montre une courbe de perte de masse typiquement obtenue lors d'un essai visant à vérifier l'influence de la température sur la vitesse de gazéification des lits granulaires. Nous voyons que, pendant l'étape de gazéification, la pente de la courbe de perte de masse change avec la température, mais elle reste constante durant les paliers isothermes. Nous calculons la vitesse de gazéification du lit de coke à chaque température par l'équation suivante :

$$r_{g-lit} = -\frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt} \quad \left(s^{-1}\right) \tag{3.13}$$

où $r_{g\text{-}lit}$ est la vitesse de gazéification du lit de coke, m_0 est la masse initiale de l'échantillon et dm/dt est la pente de la courbe de perte de masse en fonction du temps à une température donnée.

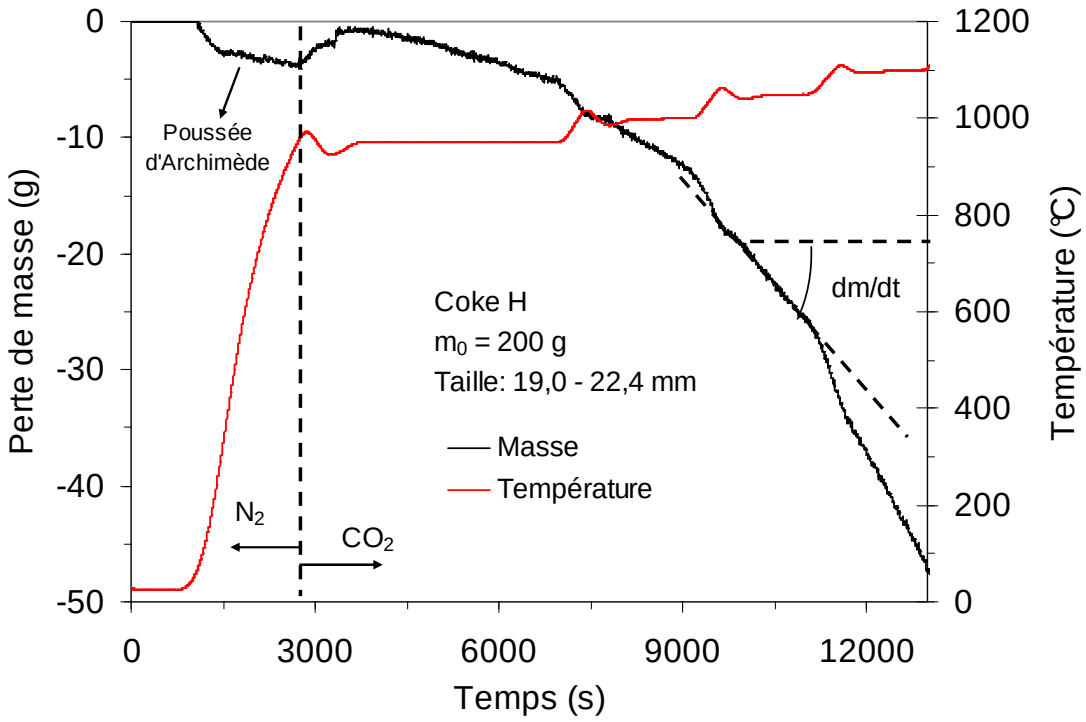


Figure 3.8. Courbe de perte de masse obtenue lors d'un essai visant à étudier l'influence de la température sur la vitesse de gazéification du lit de coke.

La Figure 3.9 montre la vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la température, pour les cokes E et H, entre 950 et 1100 °C. La vitesse de gazéification pour le lit du coke H est plus élevée que celle pour le lit du coke E, mais cette différence diminue avec la température. L'énergie d'activation apparente pour la gazéification du lit du coke E (237 kJ/mol) est similaire à celle obtenue pour la gazéification de la plaquette isolée (233 kJ/mol), tandis que l'énergie d'activation apparente pour la gazéification du lit du coke H

(172 kJ/mol) est inférieure à celle trouvée pour le morceau gazéifié à la microthermobalance (210 kJ/mol).

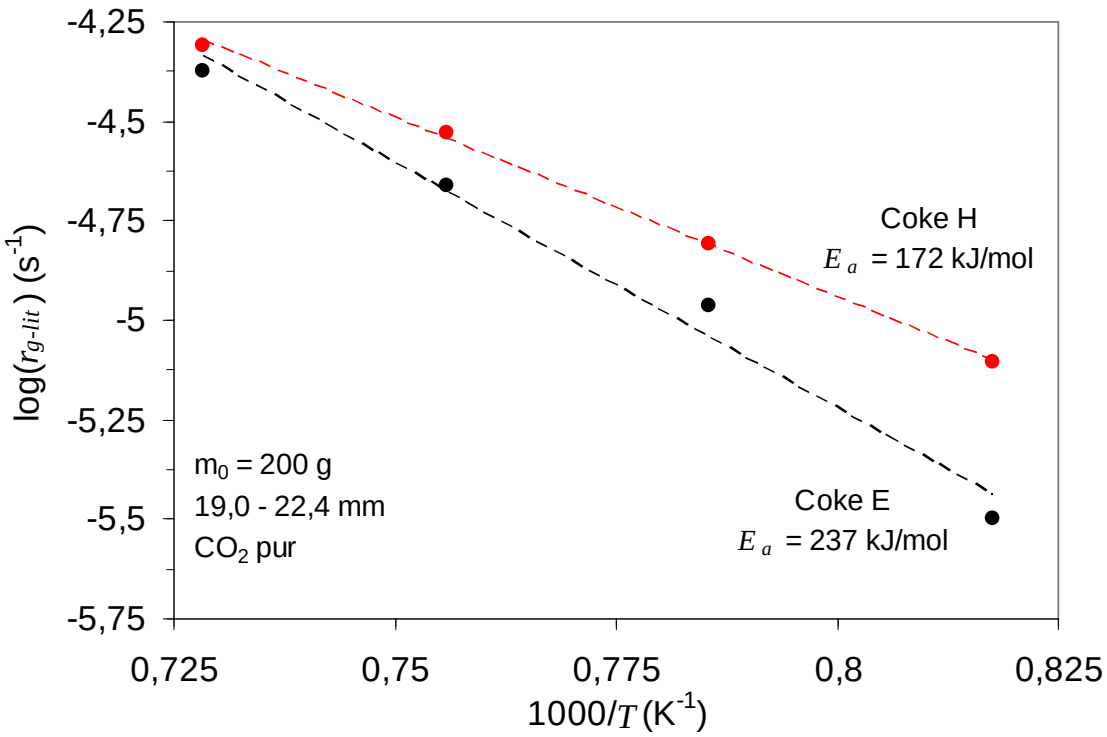


Figure 3.9. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la température, pour les cokes E et H.

3.5.4. Influence de la composition du gaz

La Figure 3.10 montre le degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps lors d'un essai pour étudier l'influence de la composition du gaz soufflé à l'entrée du réacteur sur la vitesse de gazéification du lit granulaire, pour les cokes E et H. Nous voyons que la pente de la courbe de conversion du carbone varie en fonction de la composition du gaz injecté. La vitesse de gazéification du lit de coke a été calculée selon l'équation (3.12), et les valeurs obtenues pour chaque intervalle de temps où la composition du gaz réactif est restée constante sont présentées dans la Figure 3.11. L'effet ralentisseur du CO semble être plus prononcé pour le coke H, de sorte qu'au fur et à mesure que la concentration en CO dans le gaz réactif augmente, la différence de vitesse de gazéification entre ces deux cokes diminue.

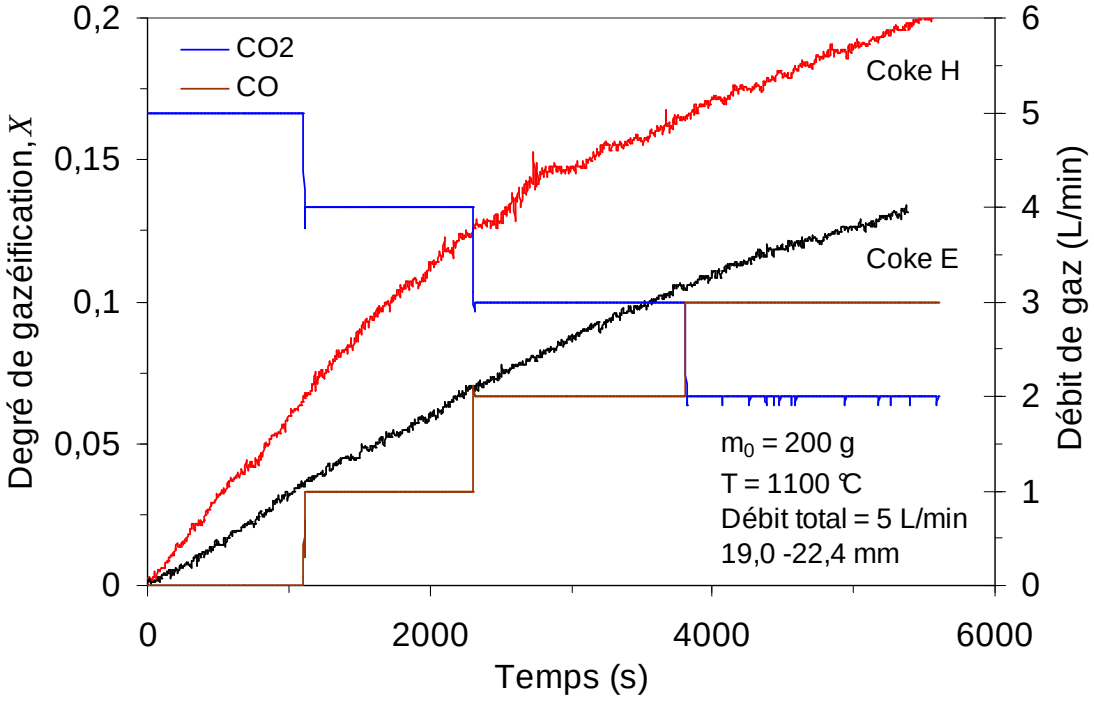


Figure 3.10. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la composition du gaz soufflé à l'entrée du réacteur.

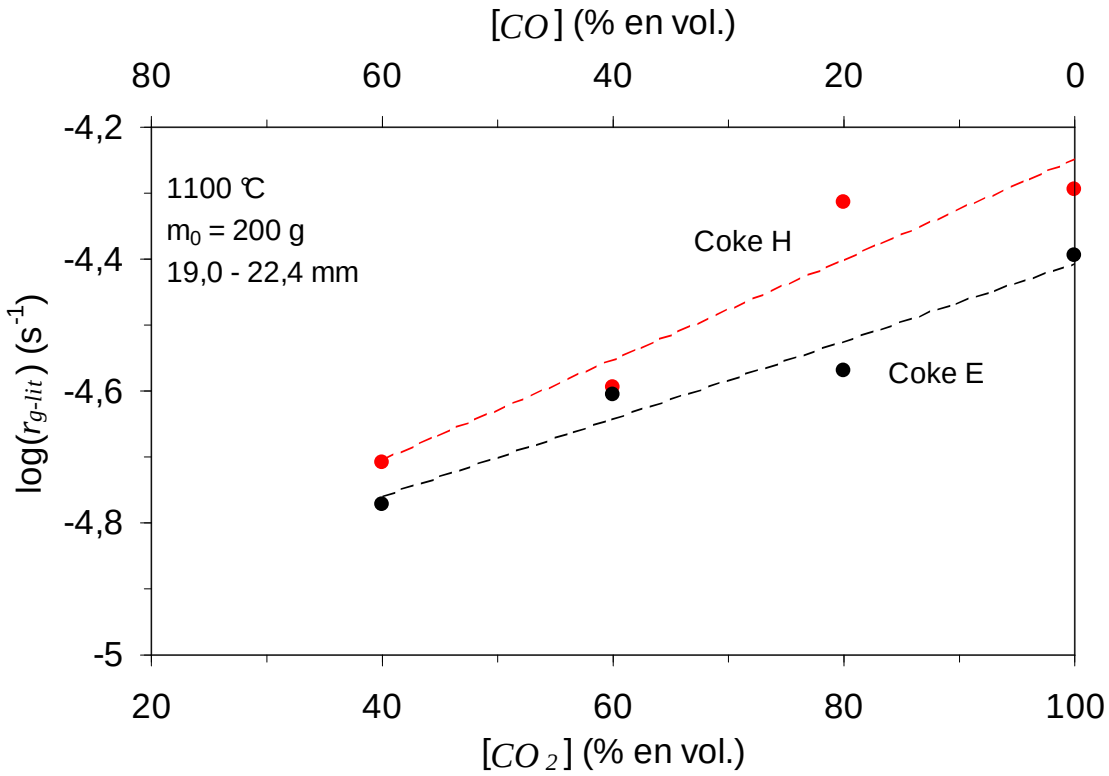


Figure 3.11. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la composition du gaz soufflé à l'entrée du réacteur.

3.6. Discussion

3.6.1. Comparaison entre le lit granulaire et le morceau individuel

La comparaison entre les vitesses de gazéification du lit granulaire et du morceau individuel, mesurées à 1100 °C, pour tous les réducteurs étudiés est montrée sur la Figure 3.12. Le gaz réactif injecté à l'entrée du réacteur était du CO_2 pur. Nous pouvons voir qu'il y a une bonne corrélation entre les vitesses de réaction ainsi mesurées. La différence entre $r_{g\text{-}lit}$ et r_g augmente avec la réactivité du réducteur, de sorte que nous pouvons distinguer sur ce diagramme deux plages de points : une qui correspond aux cokes et l'autre qui correspond aux semi-cokes. Le rapport entre ces deux vitesses est d'environ 0,5 pour le coke le moins réactif et d'environ 0,2 pour le semi-coke le plus réactif.

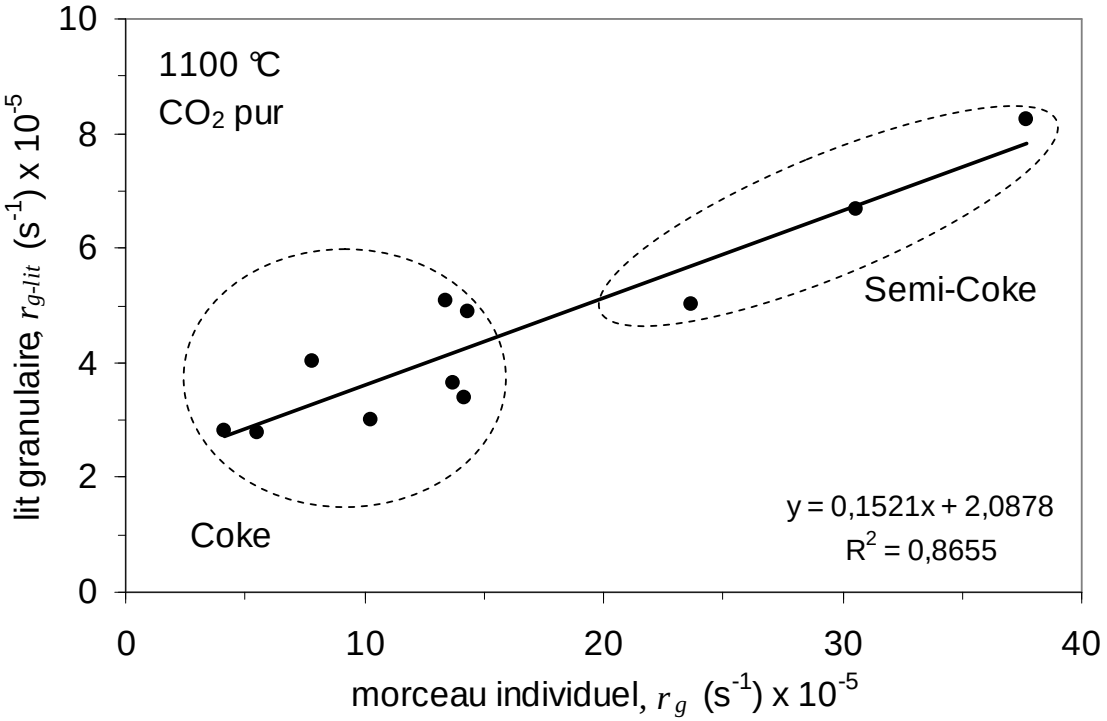


Figure 3.12. Corrélation entre les vitesses de gazéification du lit granulaire et du morceau individuel, mesurées à 1100 °C en CO_2 pur.

Un simple bilan matière sur le CO_2 entre l'entrée et la sortie du réacteur est le premier pas vers la compréhension de cette différence de vitesse de gazéification entre le lit granulaire et le morceau individuel. La consommation du gaz réactif est beaucoup plus élevée lors de la gazéification du lit de coke que pendant la gazéification du morceau individuel, comme nous montre la Figure 3.13.

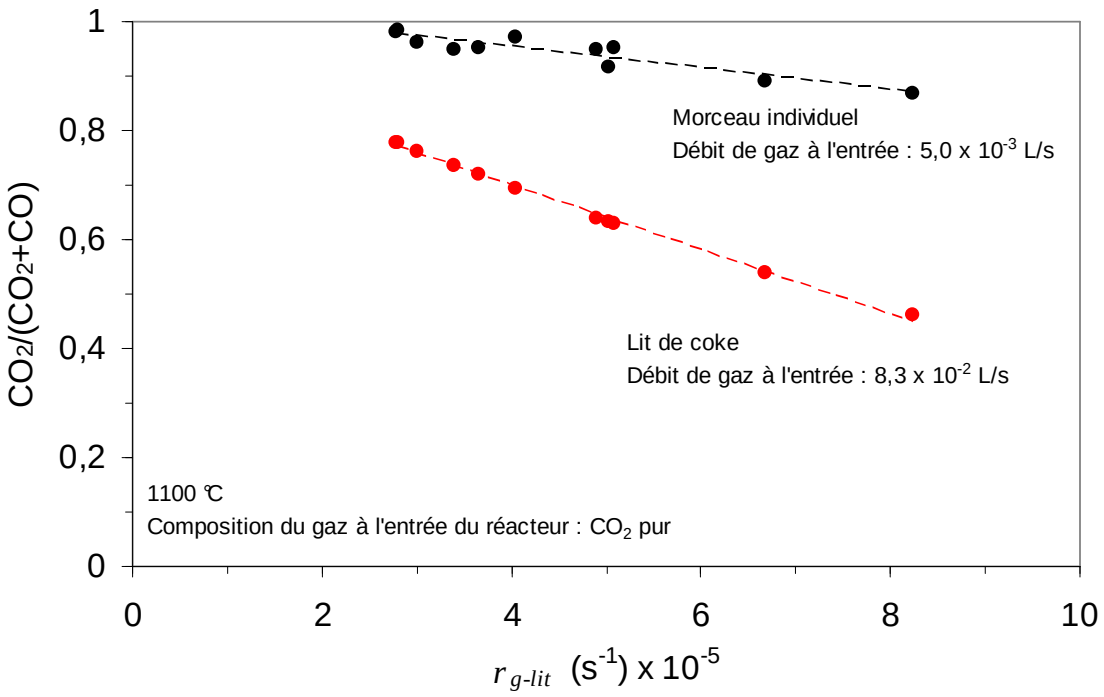


Figure 3.13. Composition du gaz à la sortie du réacteur en fonction de la réactivité du réducteur, pour la gazéification d'une plaquette et d'un lit granulaire.

Cette consommation élevée en réactif nous amène à croire qu'un gradient de concentration en CO_2 apparaît tout au long du lit de coke lors de sa gazéification. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons placé des morceaux témoins à trois niveaux différents du lit de coke lors des certains essais standard. Trois morceaux de coke ont été placés à chaque hauteur, qui est définie comme la distance à partir de la grille où se repose l'échantillon dans le réacteur. La taille de ces morceaux était comprise dans la fourchette granulométrique du lit de coke. La masse de chaque morceau a été mesurée avant et après l'essai. Le degré de gazéification moyen obtenu à chaque hauteur est présenté dans la Figure 3.14, pour le coke A, E et H. Les résultats nous montrent que le degré de gazéification des morceaux diminue avec la hauteur dans le lit, pour les trois cokes. En outre, la différence de degré de gazéification entre les morceaux témoins de différents cokes, placés à un même niveau, diminue avec la hauteur. Cela nous indique qu'en effet un gradient de concentration en CO_2 se développe tout au long du lit de coke et qu'il est plus prononcé pour le coke le plus réactif, ce qui ralentit la vitesse de gazéification de l'ensemble.

Une autre raison qui explique la différence de vitesse de gazéification entre le lit de coke et le morceau individuel est la taille des grains. La gazéification ne s'est déroule pas de façon homogène au sein d'un morceau.

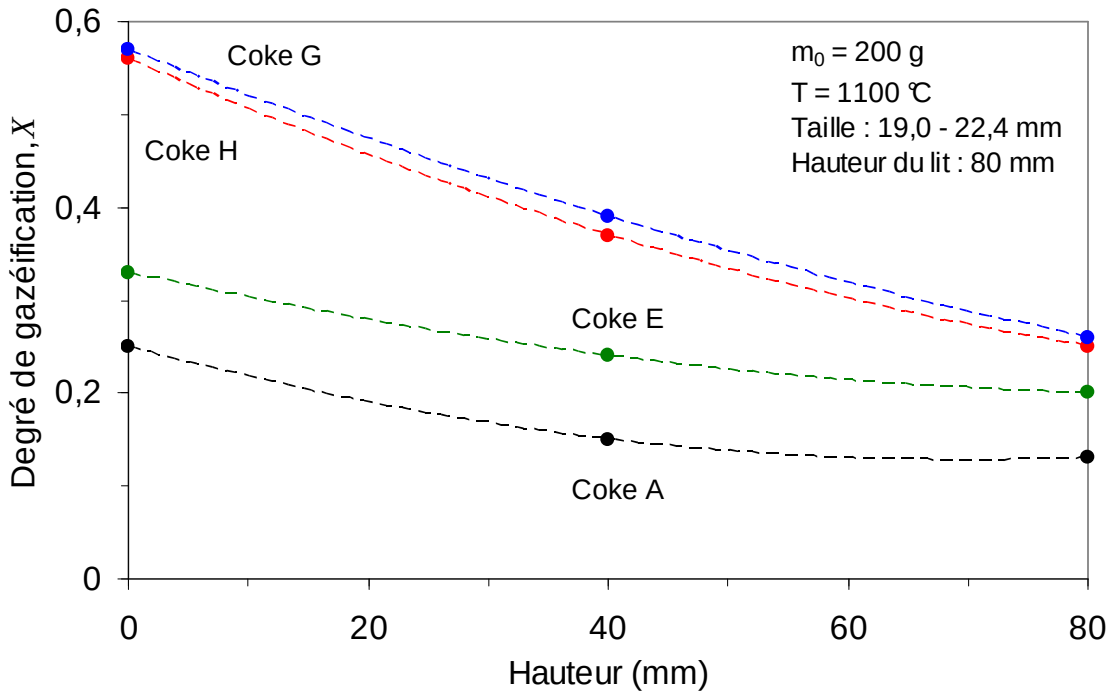


Figure 3.14. Degré de gazéification des morceaux témoins en fonction de la hauteur dans le lit de coke lors d'un essai standard.

La Figure 3.15(a) montre la courbe de distribution de tailles des pores pour le coke G frais et pour les morceaux témoins gazéifiés à différents degré. La porosité augmente avec le degré de gazéification, qui se déroule préférentiellement sur la paroi des grands pores, de tailles supérieures à 1 µm, ce qui provoque leur élargissement. L'examen de la distribution de porosité à l'intérieur du morceau témoin après gazéification (Figure 3.15(b)) nous montre que sa couche extérieure et plus poreuse que son cœur, ce qui nous indique que la gazéification a eu lieu de façon plus intense sur les couches situées plus proches de la surface externe du morceau.

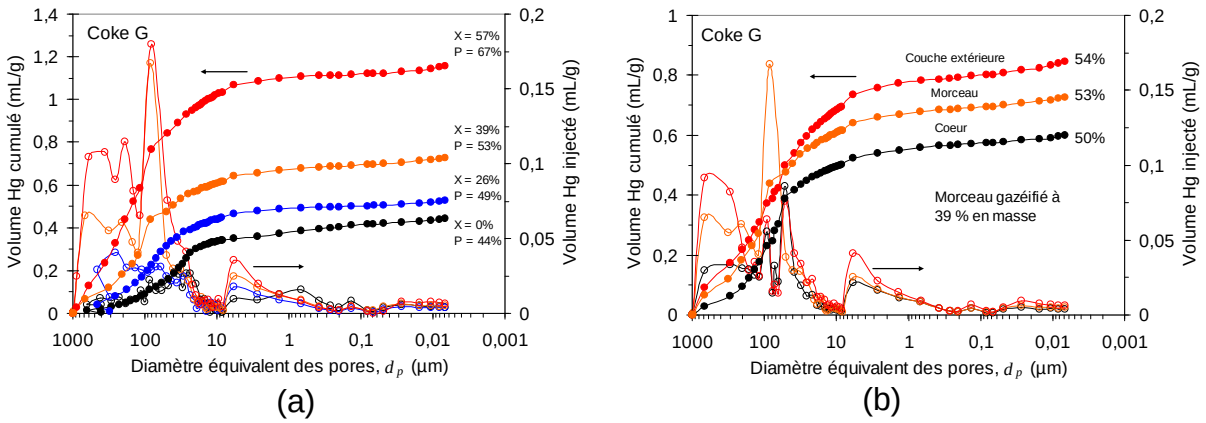


Figure 3.15. Courbes de distribution de tailles des pores : (a) coke frais et témoin gazéifié à 37 %, (b) couche extérieure et cœur du témoin gazéifié à 37 %.

L'effet de la résistance au transfert massique sur la vitesse de gazéification du lit de coke apparaît également quand nous comparons la vitesse de gazéification du lit et de la plaquette en fonction de la température, comme nous montre le diagramme d'Arrhenius de la Figure 3.16. L'énergie d'activation apparente obtenue pour la gazéification du lit de coke est plus basse que celle obtenue pour la gazéification de la plaquette, ce qui montre que la résistance au transfert massique influence la vitesse de gazéification du lit de coke.

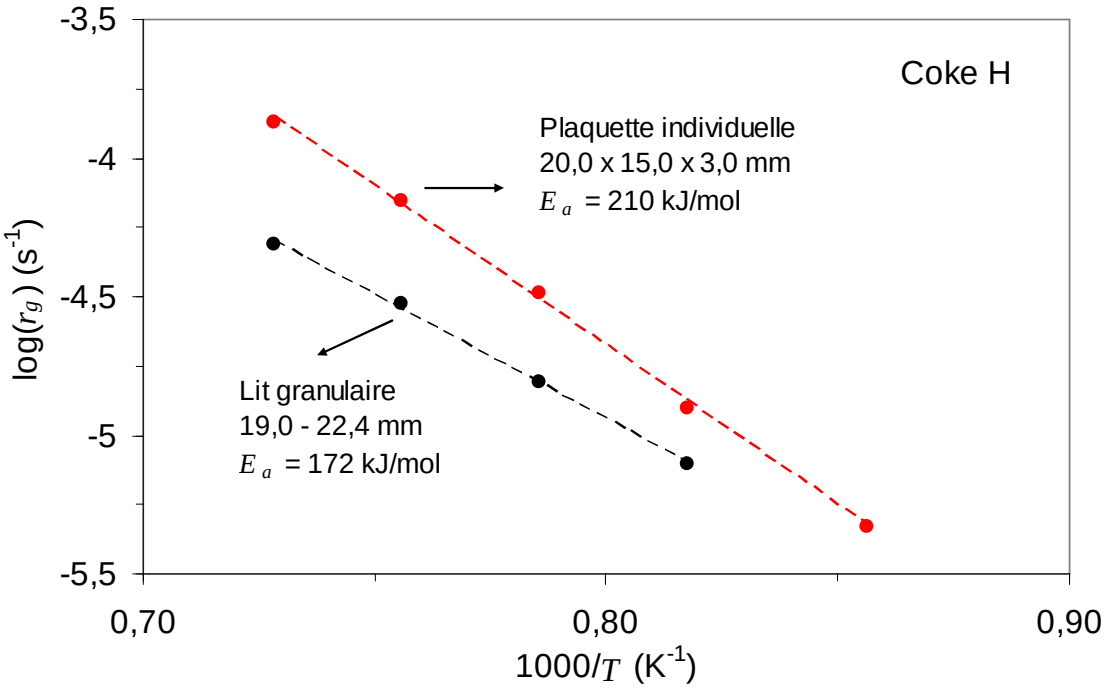


Figure 3.16. Vitesse de gazéification du lit de coke et de la plaquette individuelle en fonction de la température, entre 900 et 1100 °C. L e gaz injecté à l'entrée du réacteur est du CO_2 pur.

Sous influence du transfert massique, la vitesse de gazéification du solide est directement proportionnelle à sa surface externe. Si on considère que les morceaux sont sphériques, la surface externe par unité de masse peut être calculée par l'équation suivante :

$$S = \frac{6}{d_c \rho_c} \tag{3.14}$$

où d_c est le diamètre moyen des morceaux et ρ_c est la masse volumique apparente du coke. Sur la Figure 3.17, nous voyons que la vitesse de gazéification du lit de coke augmente avec S, ce qui n'est pas surprenant. Mais cette augmentation atteint un palier vers les petites tailles, pour lesquelles le transfert massique n'offre plus de résistance à la gazéification, ce qui est le cas pour le coke A.

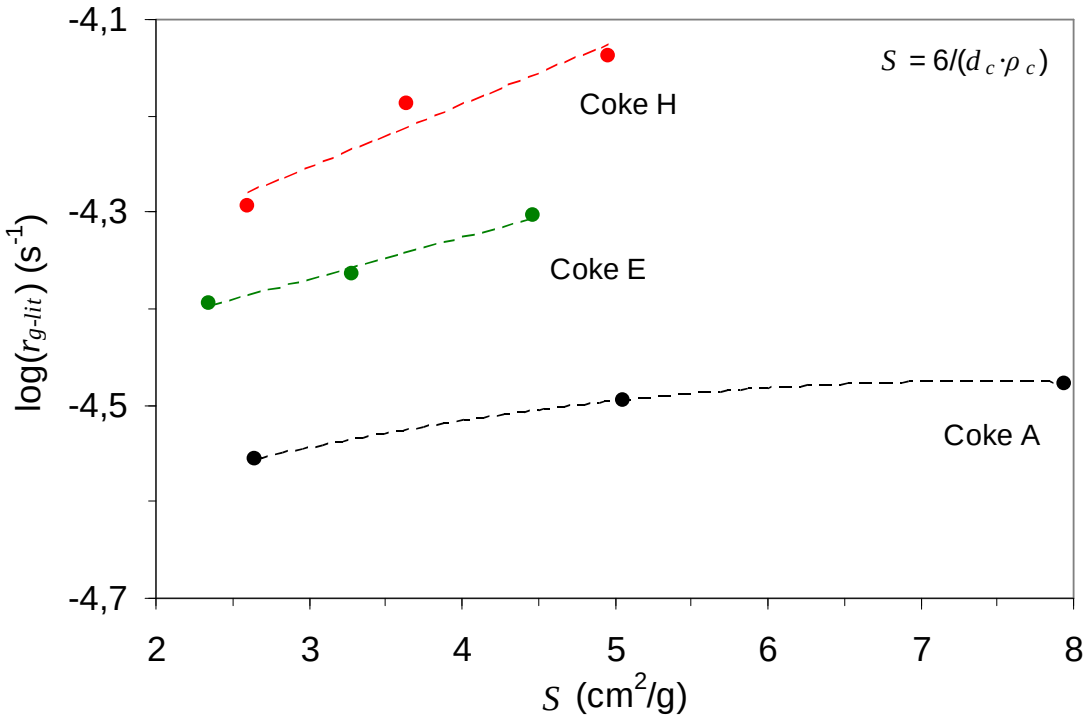


Figure 3.17. Vitesse de gazéification du lit de coke en fonction de la surface externe des morceaux par unité de masse.

3.6.2. Simulation numérique de la gazéification d'un lit de coke par CO_2

3.6.2.1. Hypothèses du modèle

Pour simuler la gazéification d'un lit de coke, nous utilisons l'analyse mathématique présentée ci-dessus au § 3.2.3. Les principales hypothèses faites sont les suivantes :

1. La vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard est donnée par l'équation simplifiée du premier ordre, $r_g = (1-X)kC_{CO_2}$.
2. Les grains sont sphériques ;
3. La réaction se déroule dans un système isotherme et isobare ;
4. La diffusivité effective est constante ;
5. Le transport de matière par mouvement d'ensemble est négligeable.

Pour vérifier si le transfert externe de masse influence la vitesse de réaction dans le lit, nous calculons le flux de CO_2 transféré du gaz vers la surface externe des morceaux. Le débit de CO_2 à l'entrée du réacteur dans nos essais a été égal à 5 NL/min et la température de réaction égale 1100 ℃. Pour une pression totale égale à 1 atm :

$$C_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{R_g T} = 8{,}88 \text{ mol/m}^3 \tag{3.15}$$

Donc, le débit réel du gaz est :

$$\text{débit réel} = \frac{\frac{5}{22,4 \cdot 60}}{8,88} = 4,19 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^3/s} \tag{3.16}$$

Le réacteur est un tube de diamètre intérieur égal à 7,8 cm. Donc, la vitesse linéaire du gaz est donnée par :

$$v_0 = \frac{4,19 \cdot 10^{-4}}{\frac{\pi (0,078)^2}{4}} = 0,088\ \mathrm{m/s} \tag{3.17}$$

La taille moyenne de particules est égale à 21 mm. La viscosité dynamique du CO_2 à 1100 ℃ est égale à $5,20 \cdot 10^{-5}$ Pa·s [19]. Par l'équation d'Ergun (3.3) nous calculons une perte de charge du à la présence du lit d'environ 0,22 Pa, ce qui est négligeable. Le nombre de Reynolds est donné par :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_g v_0 d_c}{\mu_g} = 13 \tag{3.18}$$

où ρ_g est la masse volumique du gaz, d_c le diamètre des particules et μ_g la viscosité dynamique du gaz. La diffusivité du couple CO_2-CO est calculé par la théorie cinétique de Chapman-Enskog [20] et est égale à $2,12 \cdot 10^{-4}$ m^2/s à 1100 ℃. Le nombre de Schmidt est donné par :

$$\mathrm{Sc} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{AB}} = 0,63 \tag{3.19}$$

La hauteur du lit est égale environ 8 cm. L'indice de vide (ε) est égal à 0,55. Donc, par l'équation (3.5) nous obtenons $h_{CO_2} = 0,048\ \mathrm{m/s}$. La concentration de CO_2 à l'équilibre avec le carbone à 1100 ℃ est négligeable. Donc, par l'é quation (3.4) nous calculons le flux de CO_2 transféré vers les morceaux situés toute en bas du lit :

$$N^s_{CO_2} = 0,43\ \mathrm{mol/m^2 s} \tag{3.20}$$

Ce qui correspond à une vitesse de transfert externe de matière égale à :

$$r_{ext.} = 5,34 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/s} \tag{3.21}$$

Dans le chapitre 2, nous avons vu que la vitesse de gazéification du coke H à 1100 ℃ est :

$$r_g = 1,34 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}} \frac{669\ \mathrm{mg}}{12000\ \mathrm{mg \cdot mol^{-1}}} = 7,47 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol/s}$$

Donc, la vitesse de transfert externe de matière est 71,5 fois plus grande que la vitesse de la réaction en régime chimique. Nous concluons que la résistance au transfert externe de matière est négligeable ou influence peu la vitesse de gazéification des morceaux dans le lit de coke.

3.6.2.2. Exemples numériques

La Figure 3.18 montre les profils calculés des pressions partielles de CO_2 et CO et le degré de gazéification du réducteur tout au long du lit granulaire, pour le coke E et pour le semi-coke IC1. Le gradient de concentration en CO_2 augmente avec la réactivité du réducteur et diminue avec le temps, ce qui montre l'effet du degré de gazéification du solide sur la vitesse de réaction. Bien que le gaz à l'entrée du réacteur soit du CO_2 pur, nous remarquons que le lit de coke est en réalité gazéifié par un mélange CO_2-CO dont la composition varie avec la hauteur dans le lit et avec le temps. En conséquence, la vitesse de gazéification va également varier tout au long du lit, tout comme le degré de conversion du carbone, comme montre la Figure 3.18(c).

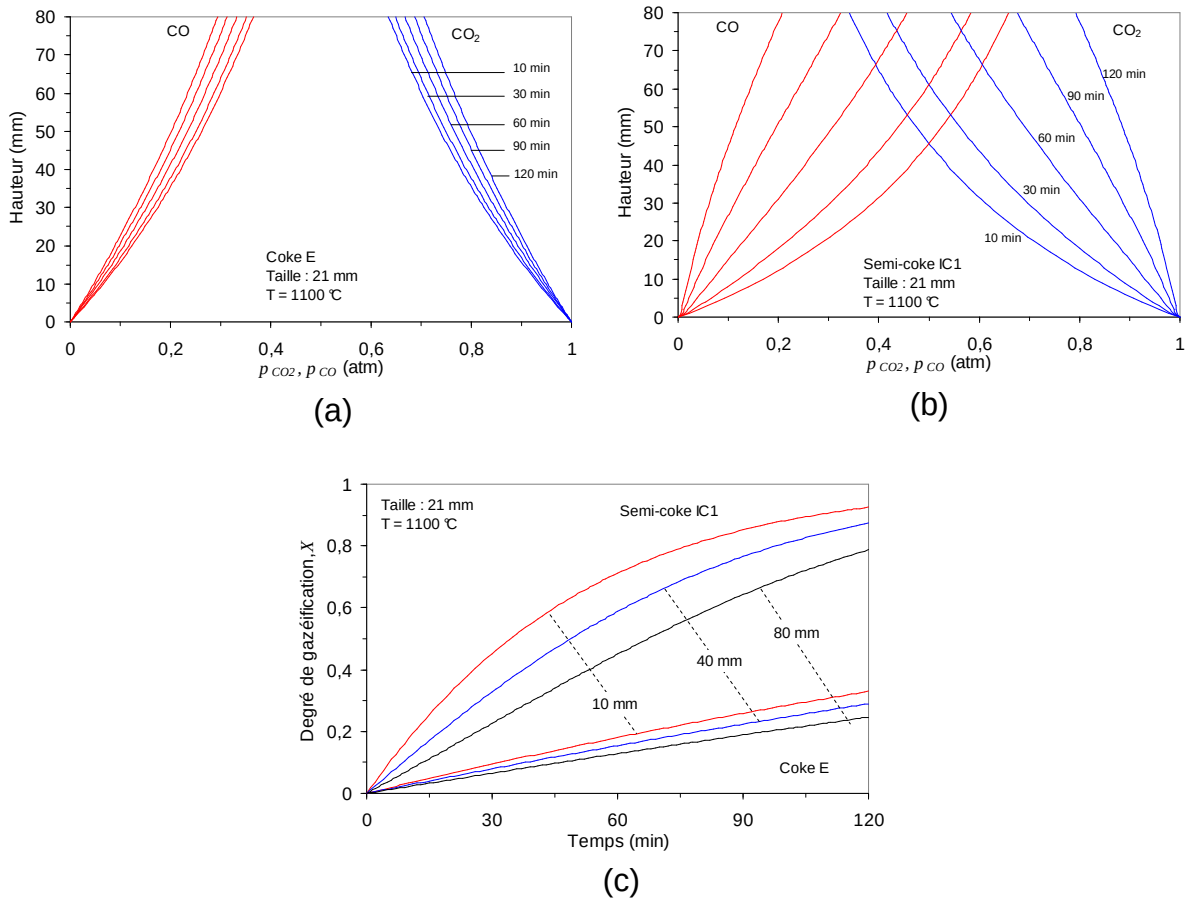


Figure 3.18. Profils des pressions partielles de CO_2 et CO et degré de gazéification du solide calculés en fonction de la hauteur et du temps : (a) coke E ; (b) semi-coke IC1. Gaz à l'entrée du réacteur : 100% CO_2 à 5 L/min.

3.6.2.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux

La Figure 3.19 compare les résultats calculés avec ceux obtenus expérimentalement, en fonction de la taille moyenne de grains. Nous voyons que, pour le coke E, les valeurs calculées s'accordent bien avec celles mesurées, pour les trois tailles de grain étudiées. Pour le coke H, la courbe calculée passe bien par les points expérimentaux pour les tailles moyennes des grains inférieures à 21 mm. Pour le coke A, l'écart entre les valeurs calculées et celles mesurées reste petit pour les trois tailles de grains étudiées.

La Figure 3.20 montre la comparaison entre les valeurs de vitesse de gazéification des lits de coke calculées et mesurées en fonction de la température, pour les cokes E et H. Les valeurs calculées s'accordent bien avec les résultats expérimentaux pour le coke E, à l'exception des résultats obtenus pour la température de 950 ℃. Toutefois, pour le coke H, nous voyons que l'écart entre les résultats calculés et mesurés est plus grand, pour toutes les températures étudiées.

La Figure 3.21 fait la comparaison entre les vitesses de gazéification calculées et mesurées, en fonction de la composition du gaz à l'entrée du réacteur. Une fois encore, les valeurs calculées pour le coke E s'accordent bien avec les résultats expérimentaux. Pourtant, les résultats obtenus numériquement pour le coke H s'approchent des valeurs mesurées seulement pour les concentrations en CO_2 à l'entrée du réacteur supérieures à 80 % en volume.

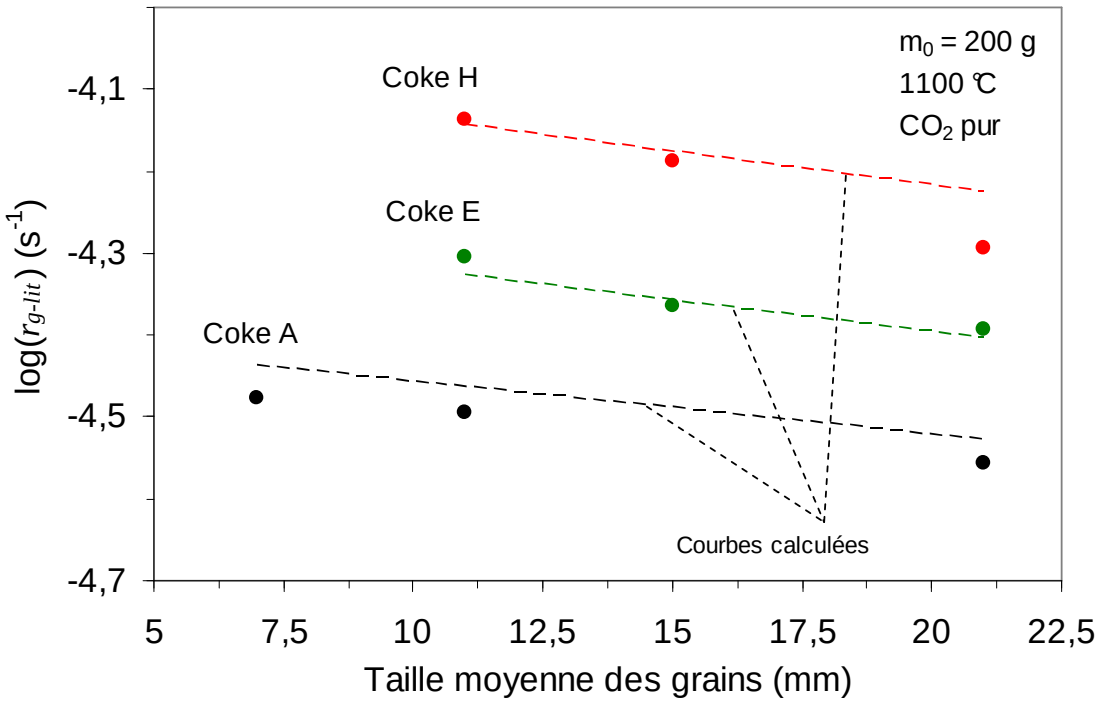


Figure 3.19. Comparaison entre les vitesses de gazéification des lits de coke calculées et mesurées, en fonction de la taille moyenne de grains, pour le coke E et H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min.

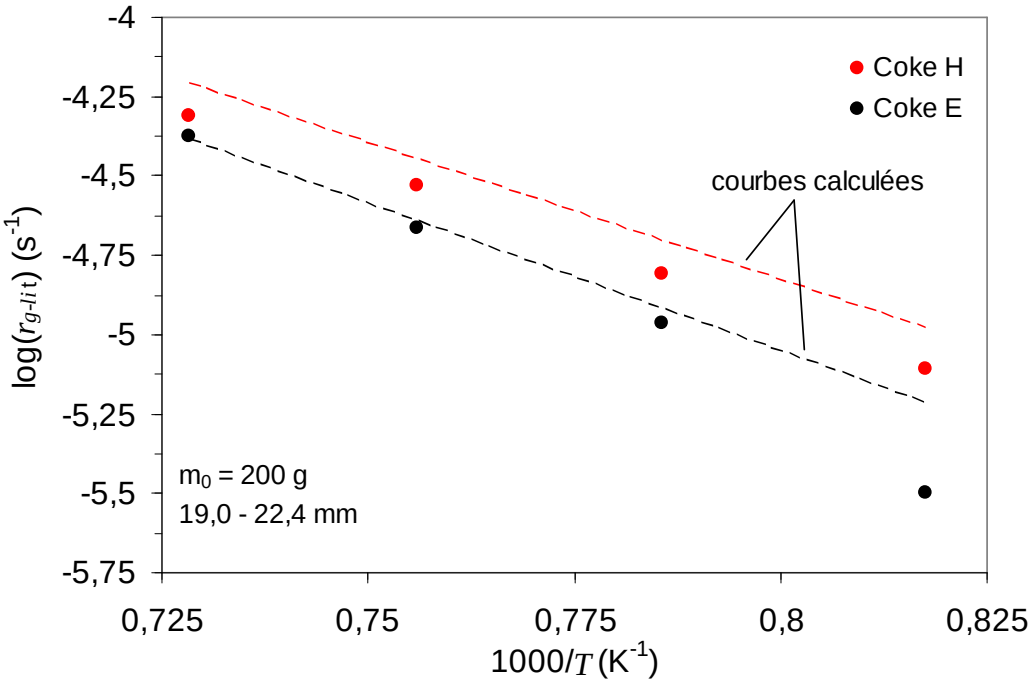


Figure 3.20. Comparaison entre les vitesses de gazéification des lits de coke calculées et mesurées, en fonction de la température, pour le coke E et H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min.

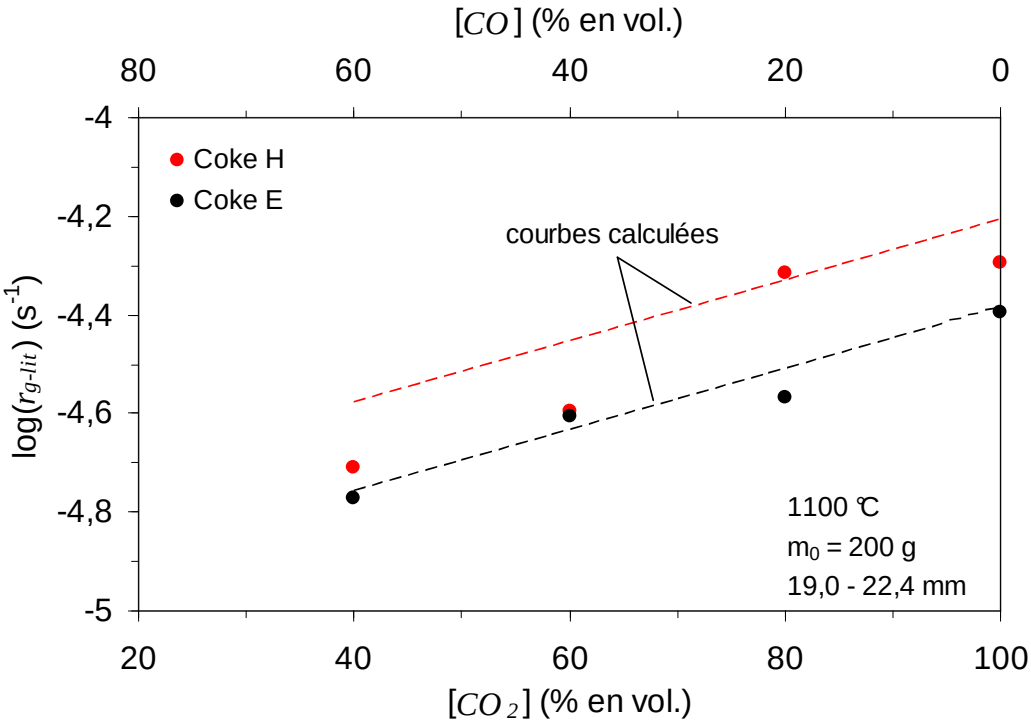


Figure 3.21. Comparaison entre les vitesses de gazéification des lits de coke calculées et mesurées, en fonction de la composition du gaz à l'entrée du réacteur, pour le coke E et H. Débit du gaz à l'entrée du réacteur : 5 L/min.

Les Figures 3.22, 3.23 et 3.24 montrent le degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps, pour trois tailles des grains différentes, pour les cokes A, E et H, respectivement. Nous voyons que les courbes calculées s'accordent bien avec les points expérimentaux, pour les trois cokes et pour trois tailles moyennes des grains étudiés. De l'autre côté, si nous comparons le degré de gazéification calculé des différentes couches du lit granulaire avec les résultats obtenus expérimentalement par moyen des morceaux témoins placés à trois niveaux du lit, nous voyons que les valeurs calculées et expérimentales ne sont pas en accord. Cette comparaison est faite par les graphiques présentés sur les Figures 3.25 et 3.26, pour les cokes E et H, respectivement. Les valeurs calculées ont une tendance d'être plus faibles que les valeurs expérimentales en bas du lit, tandis qu'en haut, cette tendance s'inverse, pour les deux cokes et pour les trois tailles de grains étudiés. En outre, pour les lits avec des tailles moyennes de grains inférieures à 21 mm, nous ne trouvons presque pas de différence entre le degré de gazéification mesuré sur les morceaux situés à mi-hauteur et celui mesuré sur les morceaux situés tout en haut, qui parfois sont même plus gazéifiés pendant l'essai.

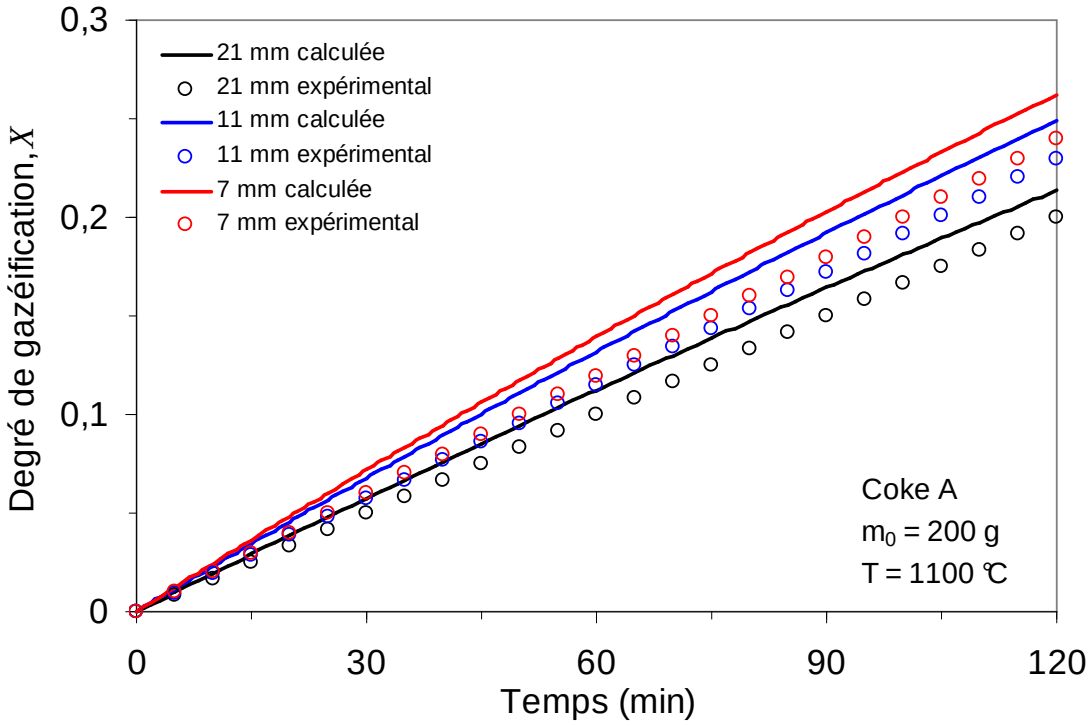


Figure 3.22. Degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke A. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min.

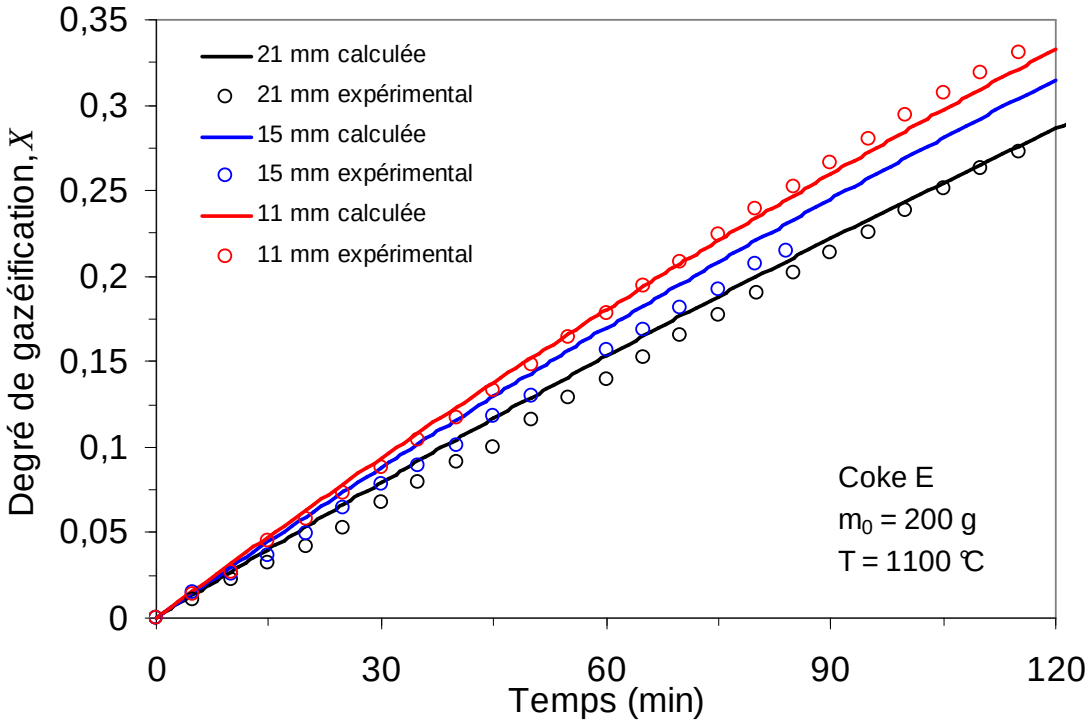


Figure 3.23. Degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke E. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min.

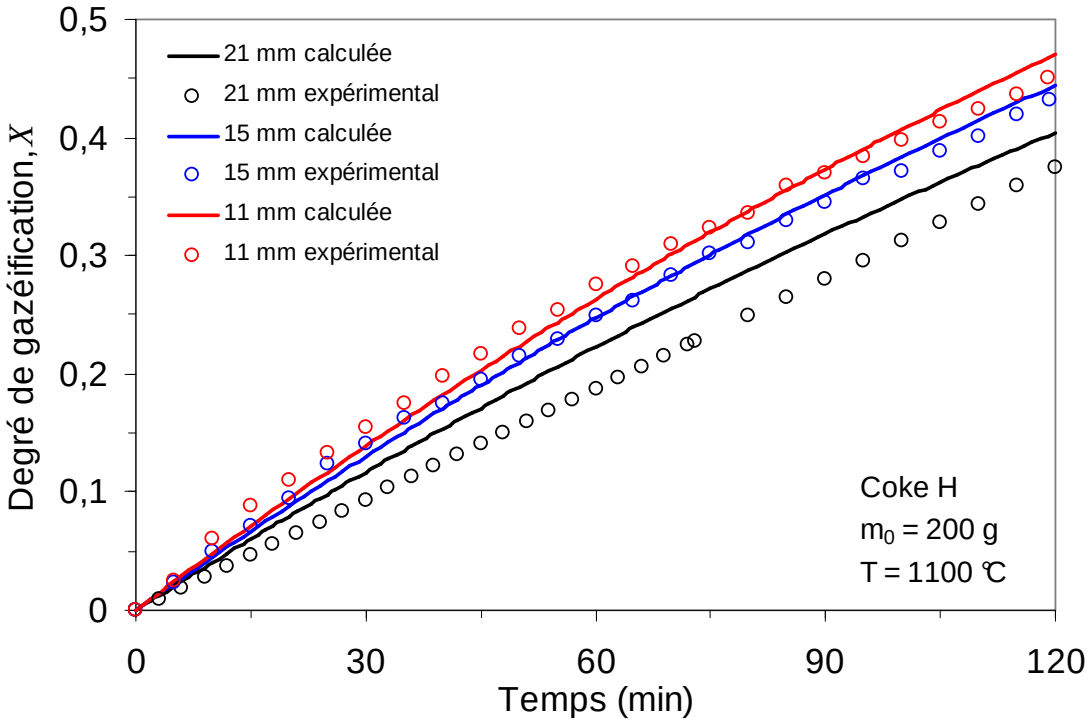


Figure 3.24. Degré de gazéification du lit de coke en fonction du temps, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min.

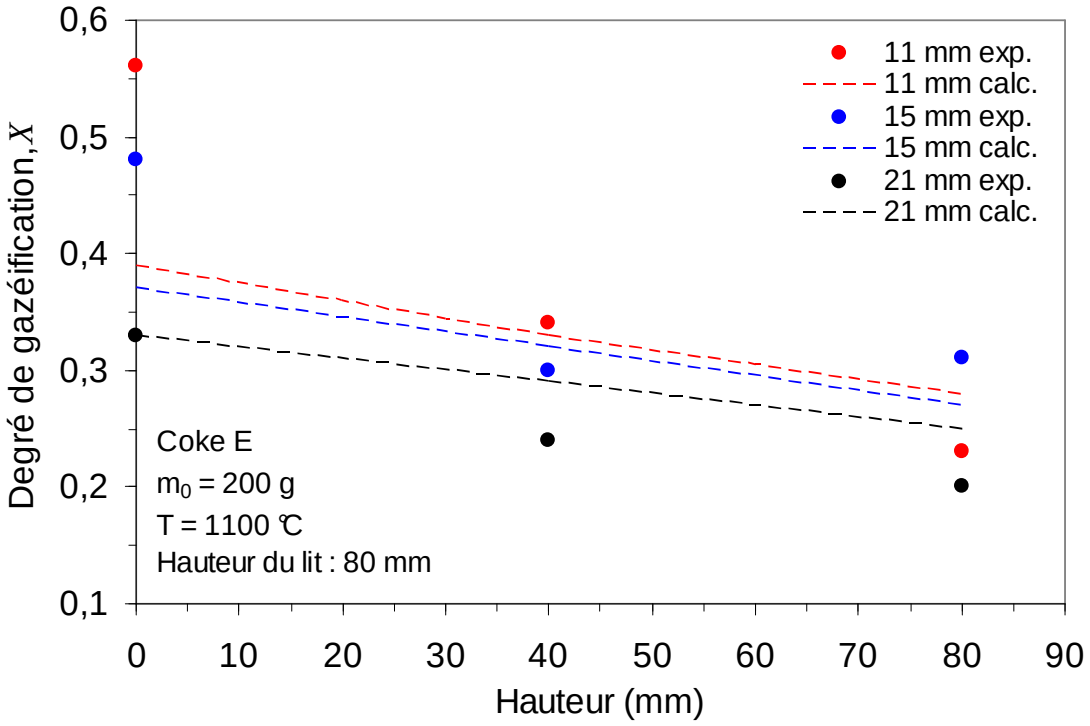


Figure 3.25. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la hauteur, après 120 min de réaction, pour trois tailles des grains différentes, pour le coke E. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min.

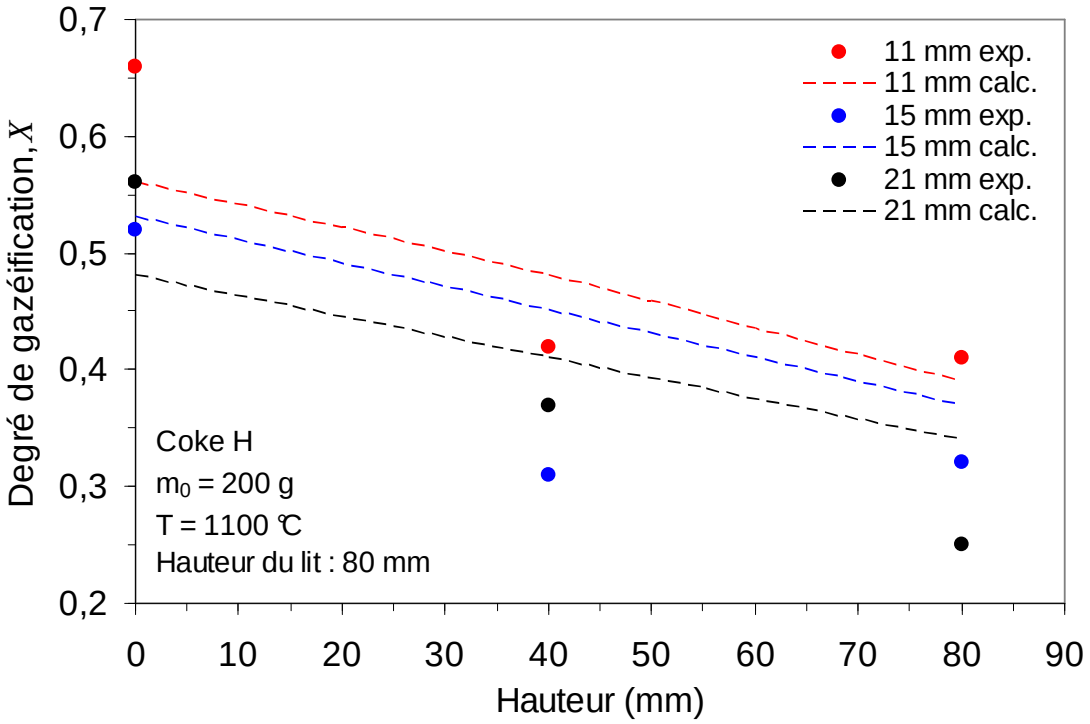


Figure 3.26. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la hauteur, après 120 min de réaction, pour trois tailles de grains différentes, pour le coke H. Gaz à l'entrée du réacteur : 100 % CO_2 à 5 L/min.

Cet écart entre les valeurs calculées et mesurées est peut-être lié à l'expression cinétique adoptée dans le modèle pour exprimée la vitesse de la réaction de Boudouard. La constante k est valable seulement pour un gaz réactif riche en CO_2 et pour les températures où l'influence du CO sur la vitesse de gazéification du carbone est faible, c'est-à-dire, $T \geq 1100\ °C$. Or, les couches situées plus en haut dans le lit sont gazéifiées par un gaz riche en CO. En outre le modèle numérique ne prend pas en compte l'effet du transport gazeux par mouvement d'ensemble, qui dans le cas de la réaction de Boudouard ne pas négligeable, vu que deux moles de CO sont produites pour chaque mole de CO_2 consommée. Une autre raison peut être le fait que le modèle utilisé ne prend pas en compte l'évolution de la structure poreuse du coke au cours de sa gazéification, étant plus adapté aux instants initiaux de la réaction, c'est-à-dire, pour $X \leq 30\ \%$.

Si nous regardons maintenant le profil thermique dans le lit de coke lors de sa gazéification (Figures 3.27 et 3.28), nous pouvons voir que, pour une taille moyenne des grains égale à 21 mm, la température ne varie pratiquement pas sur presque toute la hauteur du lit granulaire. Nous remarquons toute de même que le thermocouple situés juste au-dessus du lit affiche une température d'environ 20 °C plus élevées que celle de la consigne (1100 °C), pour les deux cokes étudiés. Ce la nous indique que les morceaux situés tout en haut dans le lit ont été gazéifiés une température légèrement plus élevée. Ce gradient de température augmente ave la diminution de la taille de grain et aussi avec la réactivité du coke. Cela peut expliquer le manque de différence entre les degrés de gazéification des morceaux situés à mi-hauteur et celui des morceaux situés tout en haut, pour les témoins placés dans les lits avec une taille moyenne des grains inférieure à 21 mm.

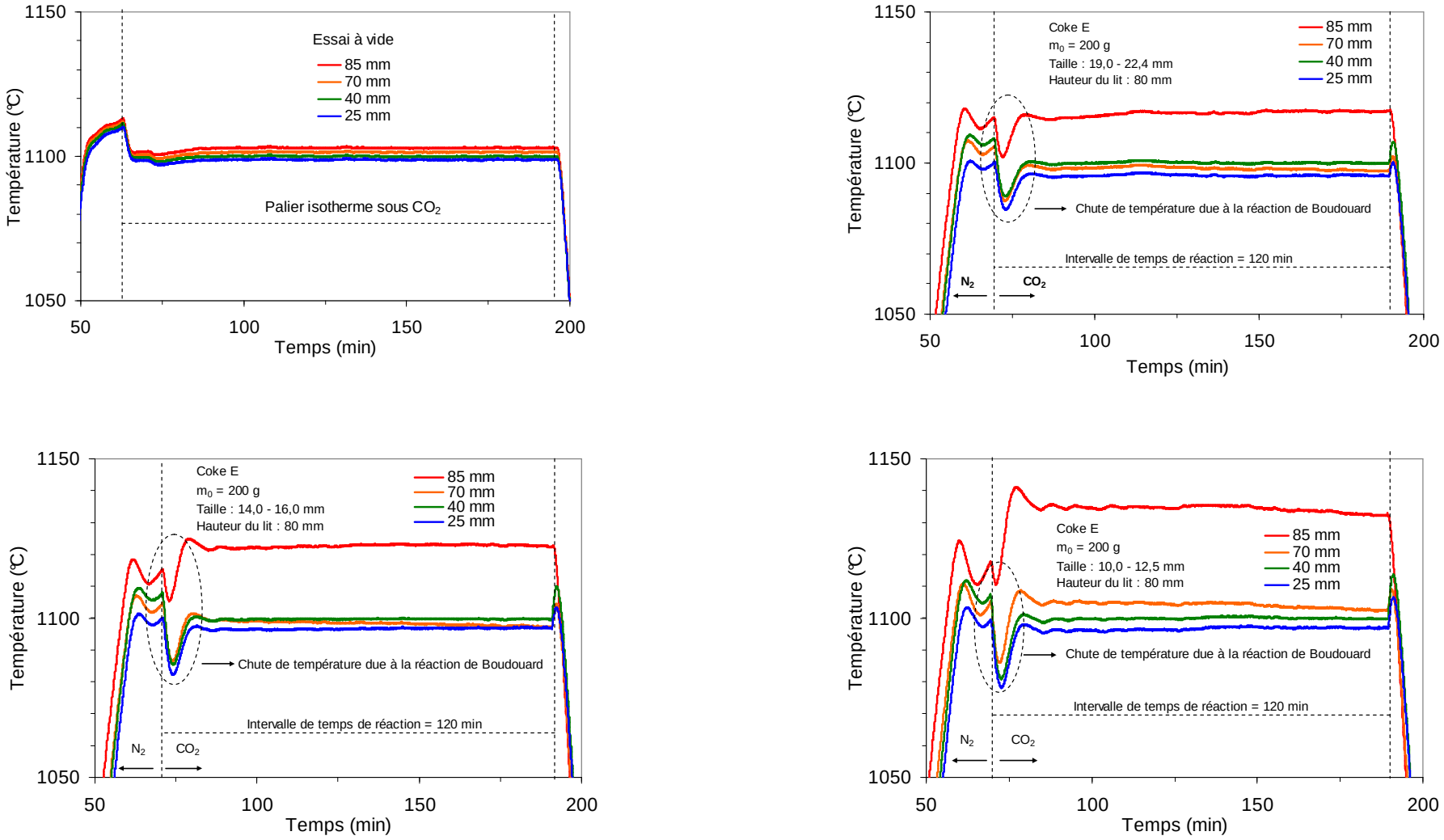


Figure 3.27. Profils thermiques dans le lit de coke lors de sa gazéification, pour le coke E.

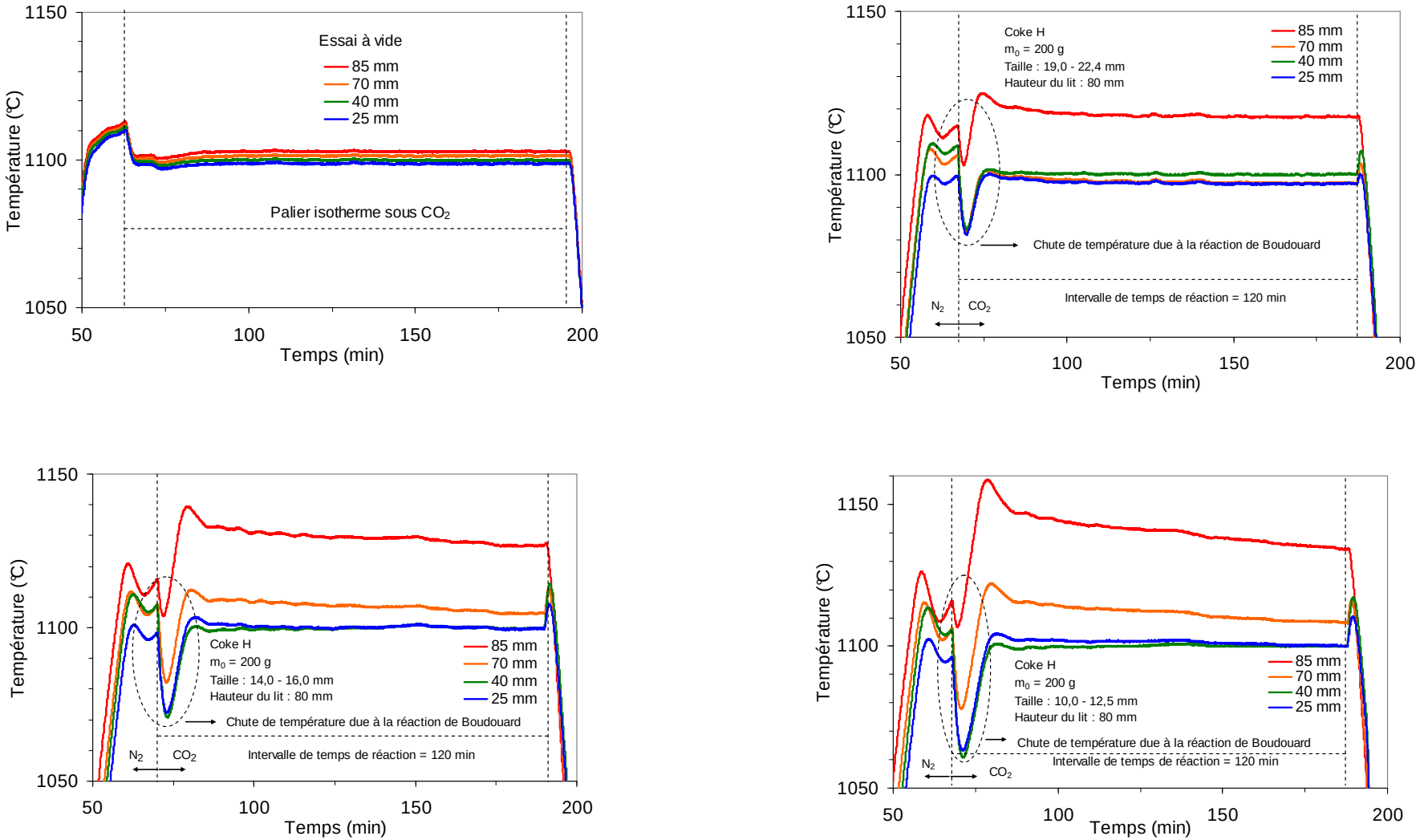


Figure 3.28. Profils thermiques dans le lit de coke lors de sa gazéification, pour le coke H.

3.7. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de gazéification d'un lit de coke. Pour cela, nous avons utilisé un banc essai conçu pour le test standard CRI/CSR, mais qui fonctionne en macrothermobalance.

La température exerce une influence plus grande sur la vitesse de gazéification du lit de coke, en comparaison avec la taille moyenne des grains et la composition du gaz à l'entrée du réacteur. Nous avons trouvé une bonne corrélation entre les vitesses de gazéification des lits granulaires et celles mesurées sur les morceaux individuels, pour un gaz consistant en CO_2 pur à l'entrée du réacteur. La différence entre ces deux vitesses augmente avec la réactivité du réducteur. Le rapport r_{g-lit}/r_g est d'environ 0,5 pour le coke le moins réactif et d'environ 0,2 pour le semi-coke le plus réactif. Cette différence est due principalement au gradient de concentration qui se développe tout au long du lit de coke et à la taille de grain, qui impose une résistance à la diffusion interne du gaz réactif.

Le modèle numérique basé sur une équation simplifiée du premier ordre pour exprimer la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard a montré que la gazéification du lit de coke ne se déroule pas en régime stationnaire. Le gradient de concentration en CO_2 qui se développe tout au long du lit fait varier à la fois la vitesse locale de la réaction et le degré de gazéification du coke selon la hauteur. Comme la vitesse de gazéification du carbone varie avec sa concentration dans le solide, le gradient de concentration du gaz évolue également avec le temps. Les résultats obtenus avec le modèle simplifié s'accordent bien avec les valeurs "moyennes" mesurées pour l'ensemble du lit granulaire, mais n'arrive pas à prévoir les vitesses locales de réaction dans le lit. Cet écart entre les valeurs calculées et mesurées est surement lié à l'expression cinétique adoptée dans le modèle pour exprimée la vitesse de la réaction de Boudouard. La constante k est valable seulement pour un gaz réactif riche en CO_2 et pour les températures où l'influence du CO sur la vitesse de gazéification du carbone est faible, c'est-à-dire, $T \geq 1100\,°C$. Cela montre l'importance de l'expression du type Langmuir-Hinshelwood et des constantes cinétiques k_1, k_2 et k_3. En outre le modèle numérique ne prend pas en compte l'effet du transport gazeux par mouvement d'ensemble, qui dans le cas de la réaction de Boudouard ne pas négligeable. L'analyse des profils thermiques des lits a montré que leur gazéification ne se déroule en régime isotherme. Le gradient de température augmente avec la diminution de la taille moyenne des grains et avec la réactivité du coke, ce qui contribue également pour augmenter l'écart entre les valeurs de vitesse locale de réaction calculées et mesurées.

3.8. Références bibliographiques

[1] ISO-18894, Coke - Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR). *International Organization for Standardization* **2006**, 20 p.

[2] Patisson, F.; Bellot, J. P.; Ablitzer, D.; Marliere, E.; Dulcy, C.; Steiler, J. M. Mathematical-Modeling of Iron-Ore Sintering Process. *Ironmak. Steelmak.* **1991,** *18* (2), 89-95.

[3] Yang, W.; Ryu, C.; Choi, S. M.; Choi, E. S.; Lee, D.; Huh, W. Modeling of combustion and heat transfer in an iron ore sintering bed with considerations of multiple solid phases. *ISIJ Int.* **2004,** *44* (3), 492-499.

[4] Yang, W.; Choi, A.; Choi, E. S.; Ri, D. W.; Kim, S. Combustion characteristics in an iron ore sintering bed - evaluation of fuel substitution. *Combust. Flame* **2006,** *145* (3), 447-463.

[5] Meysson, N. Mathematical-Model for Simulation of Cupola Operation. *Fonderie* **1975,** *30* (345), 165-173.

[6] Viswanathan, N. N.; Srinivasan, M. N.; Lahiri, A. K. Steady state three-dimensional mathematical model for cupola. *Ironmak. Steelmak.* **1997,** *24* (6), 476-483.

[7] Viswanathan, N. N.; Srinivasan, M. N.; Lahiri, A. K. Process simulation of cupola. *ISIJ Int.* **1998,** *38* (10), 1062-1068.

[8] Zaimi, S. A.; Akiyama, T.; Guillot, J. B.; Yagi, J. I. Sophisticated multi-phase multi-flow modeling of the blast furnace. *ISIJ Int.* **2000,** *40* (4), 322-331.

[9] Amundson, N. R.; Arri, L. E. Char Gasification in a Countercurrent Reactor. *Aiche J.* **1978,** *24* (1), 87-101.

[10] Bhattacharya, A.; Salam, L.; Dudukovic, M. P.; Joseph, B. Experimental and Modeling Studies In Fixed-Bed Char Gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1986,** *25* (4), 988-996.

[11] Hobbs, M. L.; Radulovic, P. T.; Smoot, L. D. Modeling Fixed-Bed Coal Gasifiers. *Aiche J.* **1992,** *38* (5), 681-702.

[12] Hobbs, M. L.; Radulovic, P. T.; Smoot, L. D. Combustion And Gasification Of Coals In Fixed-Beds. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1993,** *19* (6), 505-586.

[13] Cooper, J.; Hallett, W. L. H. A numerical model for packed-bed combustion of char particles. *Chem. Eng. Sci.* **2000,** *55* (20), 4451-4460.

[14] Ryan, J. S.; Hallett, W. L. H. Packed bed combustion of char particles: experiments and an ash model. *Chem. Eng. Sci.* **2002,** *57* (18), 3873-3882.

[15] Mendes, A.; Dollet, A.; Ablitzer, C.; Perrais, C.; Flamant, G. Numerical simulation of reactive transfers in spouted beds at high temperature: Application to coal gasification. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008,** *82* (1), 117-128.

[16] Duretz, M. La combustion dans le four Water-Jacket à plomb. Influence des caractéristiques du coke et des paramètres de conduite. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, **1989**.

[17] Szekely, J. *Fluid Flow Phenomena in Metals Processing*. Academic Press: New York, **1979**.

[18] Seshadri, V.; Pereira, R. O. D. Comparison Of Formulas For Determining Heat-Transfer Coefficient Of Packed-Beds. *Transactions Of The Iron And Steel Institute Of Japan* **1986,** *26* (7), 604-610.

[19] Le Neindre, B. Viscosité - Méthodes d'estimation pour les fluides. *Techniques de l'Ingénieur* **2005**, K479-1 - K479-21.

[20] Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*. Second ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2002**.

Chapitre 4. Les aspects industriels de la réactivité du coke

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la réactivité du coke au gaz carbonique (défini comme la vitesse de gazéification du carbone sous certaines conditions) suivant trois échelles croissantes : à l'échelle de la réaction chimique intrinsèque, à l'échelle d'un morceau et à l'échelle d'un lit granulaire, indépendamment de ce qui se passe dans le four.

Dans le présent chapitre, nous plaçons le coke dans un contexte industriel et nous présentons la grande variété de réducteurs utilisés par les producteurs de ferroalliages, notamment pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique. Nous montrons également comment cette variété élargit l'échelle de réactivité, qui était auparavant limitée à celle des cokes sidérurgiques, peu réactifs. En outre, nous proposons des essais et des analyses pour caractériser le coke ou le réducteur de remplacement, afin de mieux choisir les critères pour leur évaluation et leur sélection, et qui peuvent être réalisés conjointement à ceux déjà utilisés dans la pratique industrielle courante.

4.1. Tests industriels de mesure de réactivité au CO_2 du coke métallurgique

D'une façon générale, les tests de réactivité mesurent l'aptitude du carbone du coke à réagir avec le CO_2 sous des conditions normalisées de température, de débit et de composition du gaz, de masse et de granulométrie de l'échantillon. Le Tableau 4.1 présente les principaux paramètres des divers tests utilisés pour mesurer la réactivité du coke métallurgique. La plupart des méthodes sont basés sur la perte de masse de l'échantillon pendant la gazéification, comme le test CRI [1], le test développé en Espagne par l'INCAR [2] ou le test appliqué dans les anciennes usines à plomb à Noyelles-Godault [3]. Ils peuvent être également basés sur la composition du gaz à la sortie du réacteur, comme la méthode recommandée par la Commission Économique pour l'Europe (ECE) [2, 4, 5]. Quand on étudie la cinétique de la réaction de Boudouard, il est envisageable de suivre la perte de masse de l'échantillon à chaque instant au cours de sa gazéification. Dans ce cas, nous pouvons mesurer alors la vitesse instantanée de la réaction. Pour cela, la méthode doit être basée sur l'analyse de gaz ou l'appareillage doit fonctionner en thermobalance, comme la méthode IRSID [6] ou les tests proposés par Niesler [7], par Nomura et al. [8], par le NTNU/SINTEF [9], et plus récemment par Danloy et al. [10].

Le test le plus couramment utilisé dans la pratique industrielle est le test japonais appelé CRI/CSR (Coke Reactivity Index et Coke Strength after Reaction). Cette méthode a été introduite il y a environ 30 ans par la société Nippon Steel et a été conçue pour évaluer la résistance mécanique du coke sidérurgique après la gazéification. La procédure utilisée dans ce test fait l'objet de la norme ISO-18894 [1], où 200 g de coke, avec une taille de

grain d'environ 20 mm réagit avec le CO_2 pur à 1100℃ pendant 2h. La perte relative de masse pendant la gazéification est définie comme l'indice de réactivité du coke. Ensuite, pour évaluer sa résistance après la gazéification, l'échantillon est traité mécaniquement dans un tambour long, cylindrique, appelé tambour I, pendant 600 tours à 20 révolutions par minute. La fraction de l'échantillon supérieure à 10 mm après le traitement mécanique est définie comme l'indice de résistance mécanique.

Tableau 4.1. Tests utilisés pour la mesure de la réactivité du coke.

Test	Taille mm	Masse g	Gaz % vol.	Débit L/min	Temp. ℃	Temps min	Résultats
CRI [1]	19 – 22,4	200	100% CO_2	5,0	1100	120	% perte de masse
IRSID [6]	19 - 21	400	10% CO_2 20% CO 10% H_2 60% N_2	33,3	1200	25% perte de masse	Temp. du seuil de réaction et vitesse de perte de masse (g/min)
CS33 [10]	19 – 22,4	200	100% CO_2	5,0	1100	33% perte de masse	Vitesse de perte de masse (g/min)
Nomura [8]	19 - 21	200	50% CO_2 50% CO	5,0	Divers	20% perte de masse	Vitesse de réaction (min^{-1})
INCAR [2]	1 - 3	7	100% CO_2	0,12	1000	60	% perte de masse
ECE [2, 5]	1 - 3	7	100% CO_2	0,12	1000	15	($cm^3/g \cdot s$)
Noyelles-Godault [3]	25 (cube)	6 cubes	100% CO_2	2,0	980	180	% perte de masse
Niesler [7]	Divers	400	100% CO_2	16,7	1050	225	Vitesse de perte de masse (%/min)

Les indices CRI et CSR sont corrélés, comme nous montrent les résultats obtenus par Arendt et collaborateurs [11], pour environ 3000 types différents de coke, et par Menéndez et collaborateurs [2], pour un nombre beaucoup plus petit, toutefois considérable,

de 60 cokes. La Figure 4.1 montre cette corrélation qui n'est pas surprenante, vu que plus le coke est réactif, plus il sera gazéifié pendant l'essai, ce qui le fragilisera d'avantage.

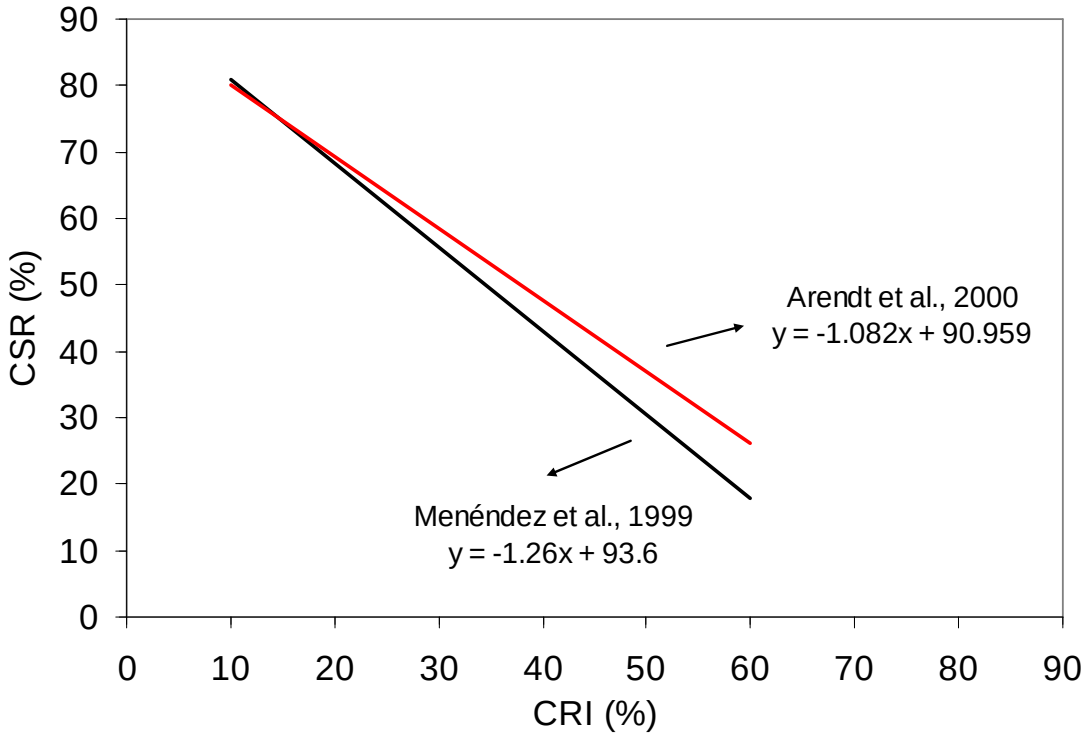


Figure 4.1. L'indice CSR en fonction de l'indice CRI.

Nous remarquons que la plupart des tests utilisés pour mesurer la réactivité du coke ont comme but principal l'évaluation de la résistance mécanique du réducteur après une gazéification partielle. La réaction est seulement réalisée comme une étape préalable d'attaque chimique du matériau carboné. Ces tests ont été développés pour évaluer la qualité du coke de haut fourneau, qui est un réacteur où la perméabilité de la charge est fortement influencée par la résistance mécanique du réducteur. Pourtant, pour la production des ferroalliages dans le four électrique, la réactivité du réducteur joue un rôle très important, puisqu'elle influence la consommation spécifique d'énergie du procédé, et doit être adoptée comme critère de sélection du coke.

4.2. La variété des réducteurs utilisés pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique à arc immergé

4.2.1. La réactivité du coke utilisé dans le four électrique

4.2.1.1. Relation entre CRI et les propriétés intrinsèques du coke

Chez Vale, la qualité du coke est évaluée à l'aide du test standard *CRI/CSR*. Donc, dans notre travail, nous avons utilisé la même procédure pour mesurer la réactivité des réducteurs étudiés. La Figure 4.2 montre la diversité des cokes utilisés pour la production des alliages de manganèse, sur une échelle de réactivité. Des valeurs fournies par les usines sont également présentées sur cette figure. Les valeurs mesurées pour les réducteurs étudiés dans les chapitres précédents sont présentées au Tableau 4.2.

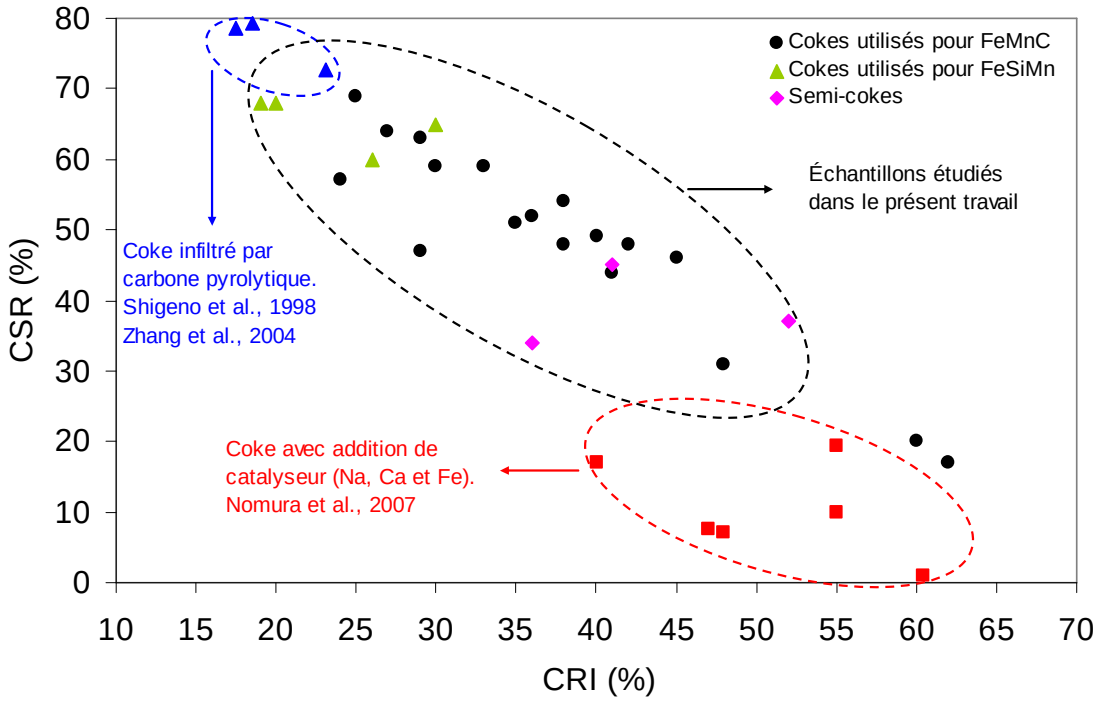


Figure 4.2. La diversité des cokes utilisés pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique, montrée sur une échelle de réactivité.

Nous pouvons remarquer que la gamme de réactivités des réducteurs utilisés dans le four électrique est très large. Pour nous donner une idée de l'étendue de cette échelle, des valeurs obtenus pour des réducteurs très peu réactifs, comme le coke infiltré par le carbone pyrolytique [12, 13], et pour des réducteurs très réactifs, comme le coke produit avec l'addition d'éléments catalyseurs [8, 14], ont été mises sur le même graphique.

Tableau 4.2. Indices *CRI* et *CSR* pour les réducteurs étudies.

Échantillon	CRI %	CSR %
A	20	68
B	24	57
C	26	60
D	29	47
E	29	63
F	30	65
G	38	54
H	38	48
MC1	52	37
MC2	36	34
MC3	41	45

4.2.1.1.1. Microtexture

Comme nous avons déjà dit dans le chapitre 2, la réactivité du coke est directement liée à sa microtexture. Prenons maintenant comme exemples les réducteurs que nous avons étudiés. Selon l'échelle de réactivité présentée sur la Figure 4.2, nous avons dans une extrémité le coke A (*CRI* = 20 %) et dans l'autre extrémité le semi-coke MC1 (*CRI* = 52 %). La Figure 4.3 montre leurs microtextures optiques.

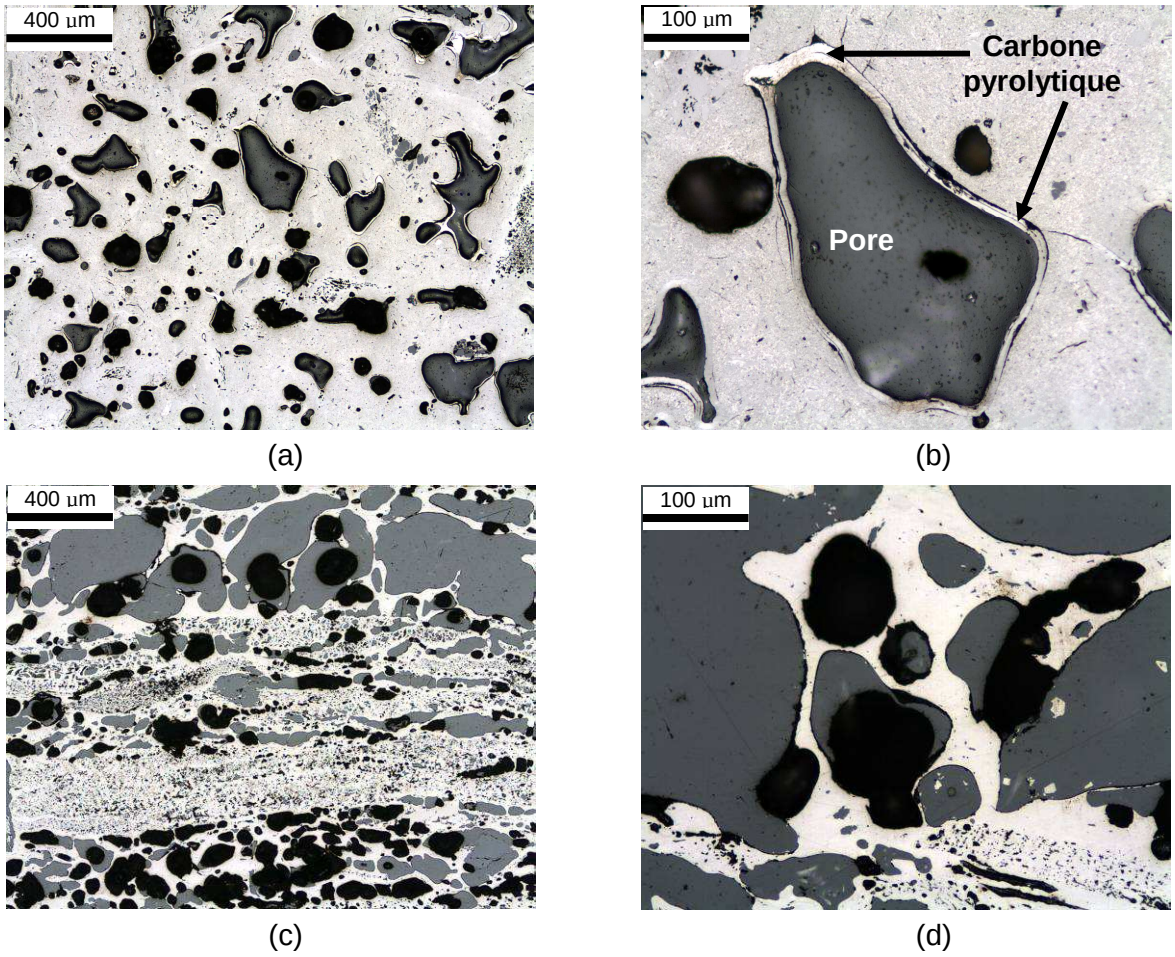


Figure 4.3. Microtextures optiques des réducteurs : (a) et (b) coke A, (c) et (d) semi-coke MC1.

Le coke A (Figure 4.3 (a) et (b)) présente une microtexture essentiellement anisotrope, avec la présence de couches de carbone pyrolytique qui recouvrent la paroi interne de certains pores. Sur la Figure 4.3(b) nous pouvons voir un pore dont la paroi interne est recouverte par le carbone pyrolytique. Le semi-coke MC1 (Figure 4.3 (c) et (d)) présente une microtexture essentiellement isotrope, qui englobe des bandes d'inertinite et semi-fusinite. Nous pouvons remarquer que les pores sont généralement bien ronds et que les petits pores sont enfermés dans la paroi des gros pores. Vogt et al. [15] montrent que les microtextures isotropes sont plus réactives que les microtextures anisotropes. Sur la Figure 4.2, nous voyons que les cokes infiltrés par le carbone pyrolytique sont très peu réactifs. Nos résultats sont donc en accord avec ceux publiés dans la littérature et ils nous montrent que la microtexture, paramètre que le cokier peut modifier, constitue un indice de la réactivité du coke.

4.2.1.1.2. Réactivité intrinsèque

Dans le chapitre 2, nous avons montré que la gazéification des fines plaquettes des réducteurs (1 – 3 mm) se déroule pratiquement en régime chimique. La vitesse de gazéification ainsi mesurée peut être considérée comme un indice de réactivité intrinsèque. La Figure 4.4 montre la relation entre l'indice *CRI* et la vitesse de gazéification des réducteurs, mesurée à 1100 °C.

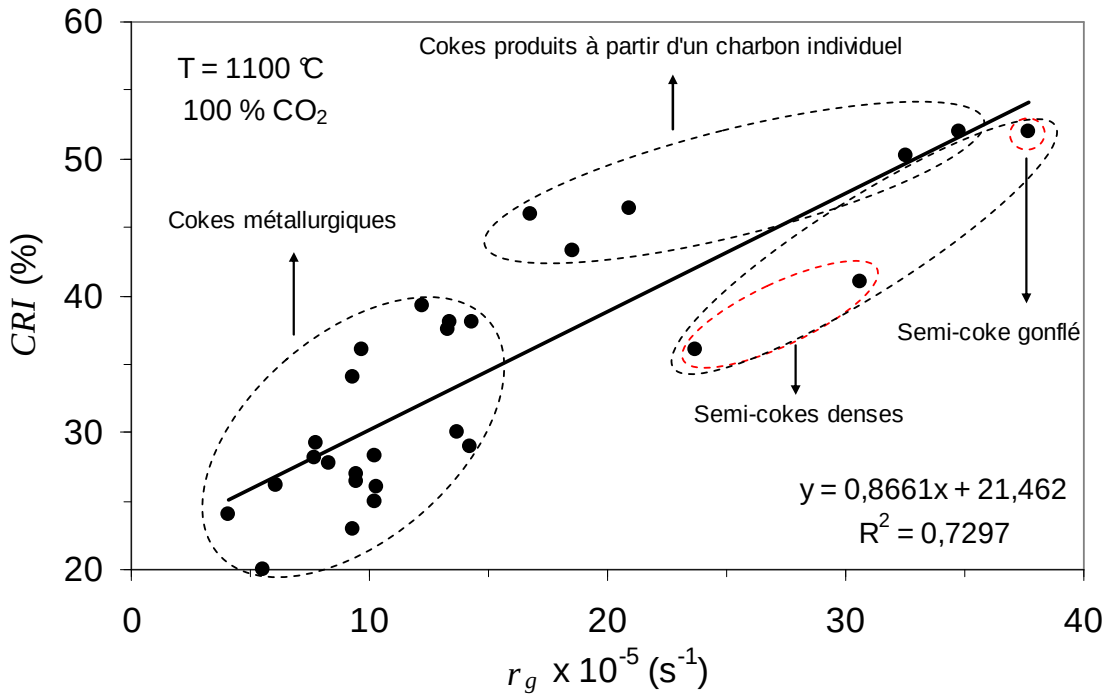


Figure 4.4. Relation entre l'indice *CRI* et la vitesse de gazéification des plaquettes.

L'indice *CRI* est mesuré sur un échantillon de 200 g, dont la taille des grains est comprise entre 19 et 22,4 mm à 1100 °C. Dans le chapitre 3, nous avons vu que la gazéification d'un tel lit de coke se déroule en régime mixte, contrôlée à la fois par la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard et par la diffusion du CO_2 dans les pores du solide. Dans le cas extrême, quand la réactivité intrinsèque du réducteur sera très élevée, la gazéification du lit de coke sera commandée par la vitesse du transfert de matière, les propriétés spécifiques du réducteur n'exerçant plus d'influence. Pourtant, sur la Figure 4.4 nous voyons qu'il y a une bonne corrélation entre le *CRI* et r_g. Menéndez et al. [2] et Gupta et al. [16] présentent des corrélations similaires. L'indice de réactivité standard augmente linéairement avec la vitesse de gazéification du réducteur, ce qui nous montre que les propriétés intrinsèques du matériau carboné exercent une grande influence sur la réactivité d'un échantillon de taille importante, même à une température élevée. En outre, ces résultats nous montrent que nous pouvons corréler les caractéristiques du coke avec l'indice de réactivité fourni par le test commercial *CRI/CSR*.

4.2.1.1.3. Porosité

En régime mixte ou de diffusion interne, la porosité du réducteur influence sa vitesse de gazéification. Une porosité élevée facilite la diffusion des espèces gazeuses à l'intérieur d'un morceau. La Figure 4.5 montre l'indice *CRI* en fonction de la porosité ouverte du réducteur.

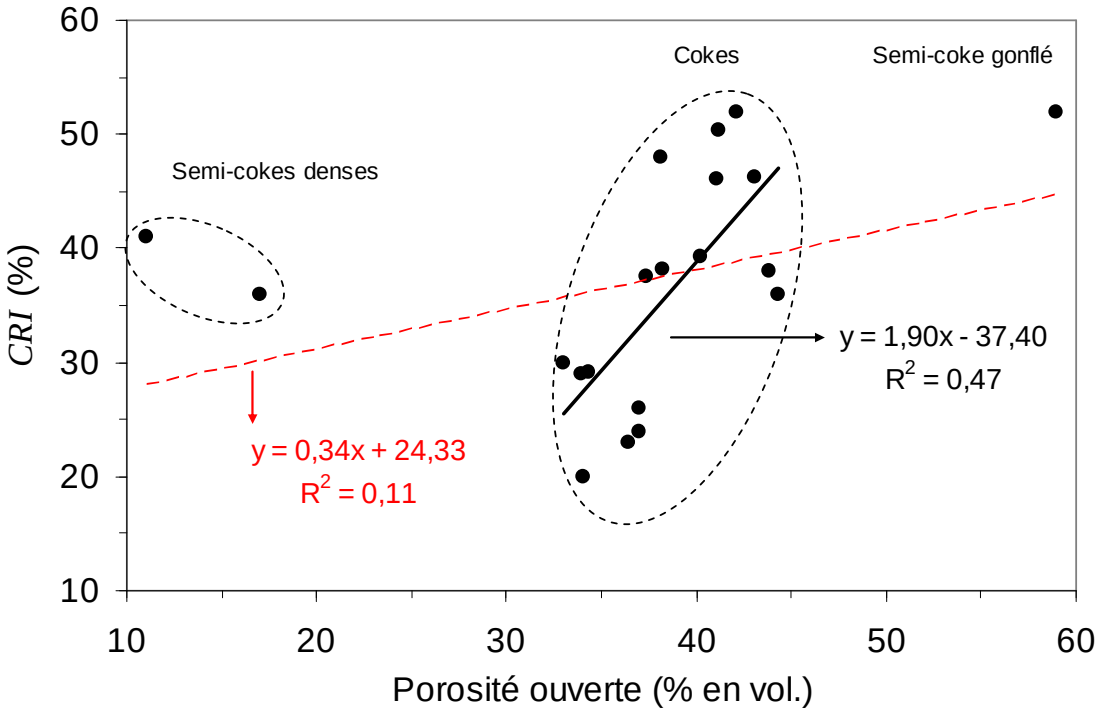


Figure 4.5. *CRI* en fonction de la porosité ouverte du réducteur.

Si nous regardons seulement les cokes métallurgiques, nous voyons que l'indice *CRI* augmente avec la porosité du réducteur, même si la corrélation entre ces deux paramètres reste faible. Mais la porosité du coke est déterminée par les caractéristiques des charbons de départ utilisés dans le mélange cokéfié. Donc, une simple analyse de la corrélation entre porosité du coke et son *CRI* ne permet pas de dire que l'augmentation de la réactivité est due uniquement à l'augmentation de la porosité. Cette analyse doit être complétée par l'examen de la microtexture du réducteur. Si nous élargissons la gamme de réducteurs analysés (courbe rouge pointillée), la corrélation entre ces deux paramètres dévient inexistante. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Arendt et al. [11] et Vogt et Depoux [17], qui montrent que l'indice *CRI* est déterminé par les caractéristiques du charbon de départ et les conditions de cokéfactions, qui déterminent la microtexture finale du coke.

4.2.1.2. Influence de la granulométrie sur l'indice de réactivité du coke

Dans le four électrique, le réducteur est en général enfourné avec une taille des grains comprise entre 6 et 20 mm. Pour vérifier l'influence de ce paramètre sur la valeur de réactivité au CO_2 obtenue, nous l'avons fait varier en utilisant la même procédure du test standard. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.6. Les courbes calculées par le modèle numérique présenté dans le chapitre 3 sont également montrées sur cette figure.

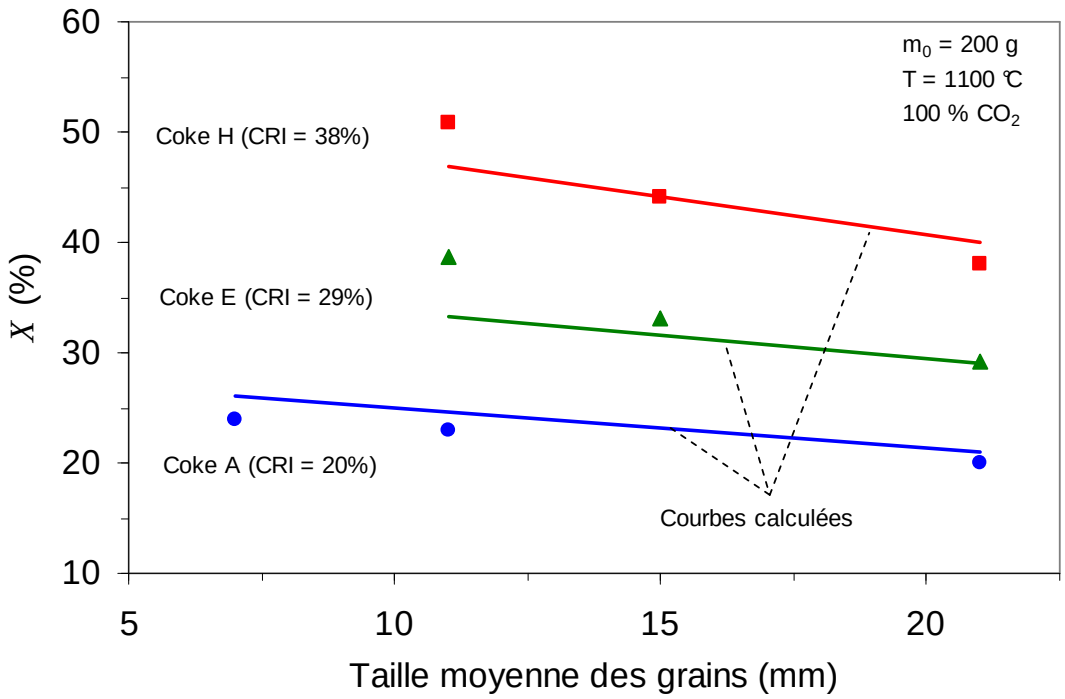


Figure 4.6. Degré de gazéification du lit de coke en fonction de la taille des grains.

Nous voyons que le degré de gazéification de l'échantillon augmente avec la diminution de la taille moyenne des grains. En outre, cet effet est plus prononcé pour les cokes les plus réactifs. En effet, la part active du volume des grains, c'est-à-dire, celle qui participe à la réaction (et donc η), sera d'autant plus faible que celui-ci sera plus gros. Lorsque la réactivité croît, l'efficacité η diminue, ce qui montre comment la réaction chimique, en s'accélérant, se confine de plus en plus vers la surface externe du grain. Cela a pour conséquence, dans le test de réactivité, que la comparaison des cokes de réactivités différentes ne se fait pas à volume actif égal ; on ne compare pas directement les valeurs de leurs constantes chimiques. L'écart entre les valeurs mesurées et les courbes calculées est plus grand pour les cokes plus réactifs et pour les tailles moyennes plus petites, qui donnent des degrés de gazéification élevés, normalement supérieures à 30 %. Cela peut être dû au fait que le modèle ne prend pas en compte l'évolution de la structure du coke au cours de la réaction, étant plus adaptés aux instants initiaux de la gazéification.

La taille des grains et la masse de l'échantillon utilisé pour le test standard commercial ont été choisies de manière à assurer une quantité suffisante de coke après la gazéification pour être traitée mécaniquement. En ce qui concerne la résistance mécanique du réducteur utilisé dans le four électrique, les exigences pratiques sont faibles, puisque, le réacteur ressemblant plus à un bas fourneau, la pression de la charge sur le lit de coke est moindre que dans un haut fourneau sidérurgique. La réactivité du coke et son effet sur la consommation spécifique d'énergie est un paramètre beaucoup plus important dans la pratique. Les calculs nous montrent que pour une taille moyenne des grains de 15 mm, la gazéification du coke H se déroule un régime mixte, très proche du régime chimique (η = 0,78). Cela nous amène penser qu'un indice de réactivité basé sur la mesure de la vitesse intrinsèque de gazéification du réducteur, peut être utilisé comme critère d'évaluation de la qualité du coke de four électrique. Cette mesure exige une masse d'échantillon plus petite et peut être faite dans un intervalle de temps plus court.

4.2.1.3 La réactivité du coke prélevé à la coulée du four électrique

4.2.1.3.1. Imprégnation par le laitier liquide

Pour évaluer la dégradation du coke au cours de sa descente dans le four, nous avons prélevé des morceaux du coke B et du semi-coke MC2, qui sont sortis du réacteur avec le métal et le laitier liquide lors de la coulée du four électrique dans lequel ils ont été chargés. La Figure 4.7 montre les micrographies des cokes et semi-cokes frais et prélevés à la coulée. Sur la Figure 4.7(a) nous voyons la microtexture essentiellement anisotrope du coke B. Sur la Figure 4.7(b) nous voyons la micrographie d'un morceau de ce coke prélevé à la coulée, qui montre que les pores ont élargis et ont été rempli par du laitier lors de son

passage par le four. Nous remarquons également la présence des goutes de métal qui se forment à l'interface entre le laitier et la paroi du pore. Sur la Figure 4.7(c) nous voyons la microtexture du semi-coke MC2 composée en grande partie des larges bandes d'inertinite. Ce semi-coke présente une structure dense, avec une faible porosité où nous voyons également la présence des larges fissures. La Figure 4.7(d) nous montre que l'imprégnation de ce semi-coke par le laitier est beaucoup moins intense et se fait par remplissage partiel des ces fissures.

Cette imprégnation par le laitier liquide est également constatée par l'analyse des cendres des réducteurs. Le taux des cendres du coke B s'est élevé de 11,2 % pour l'échantillon frais à 28 % pour l'échantillon prélevé à la coulée. Le taux des cendres du semi-coke MC2 s'est élevé de 20,1 % pour le semi-coke frais à 22 % pour le semi-coke prélevé à la coulée.

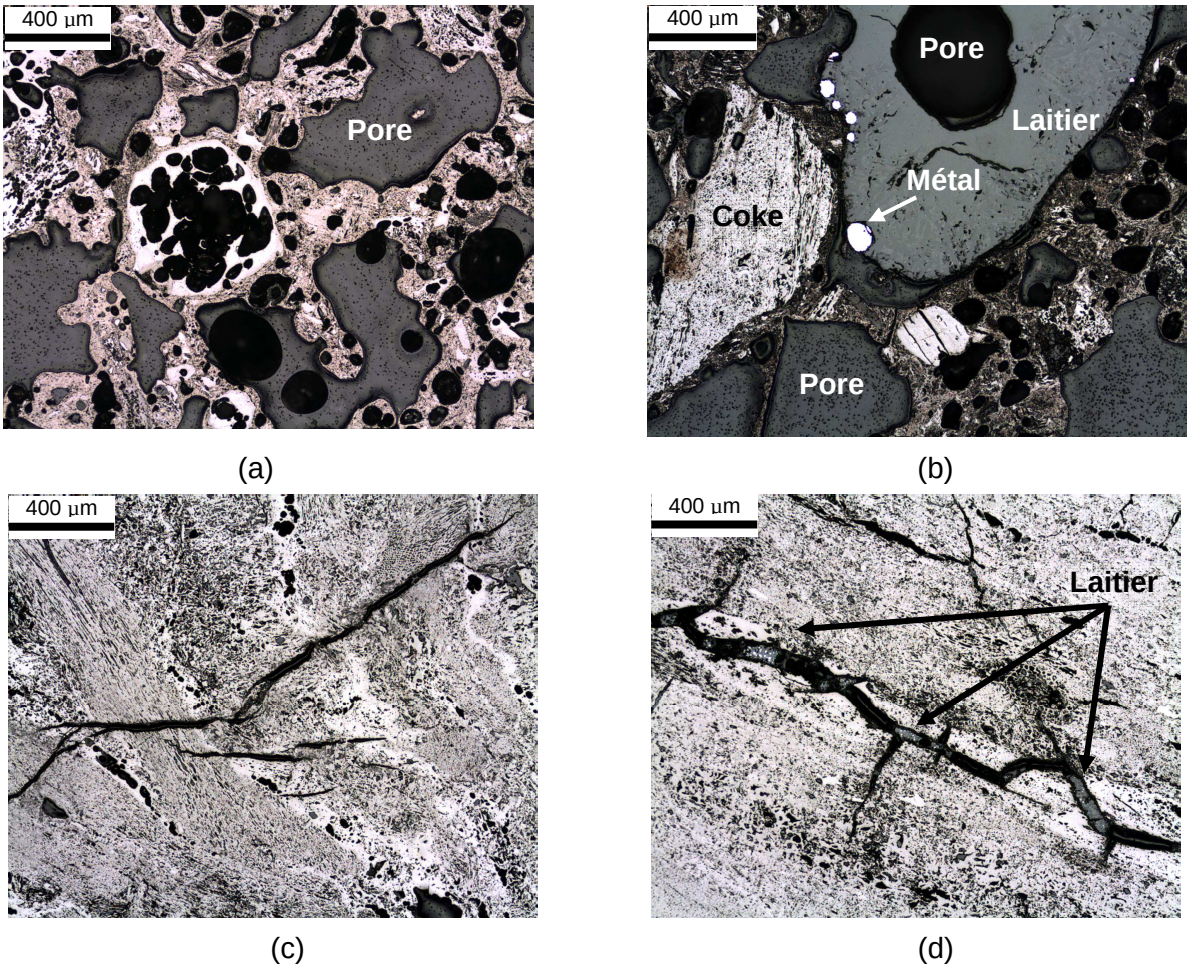


Figure 4.7. Micrographies du coke B et du Semi-coke MC2 prélevés à la coulée : (a) coke frais, (b) coke à la coulée, (c) semi-coke frais, (d) semi-coke à la coulée.

4.2.1.3.2. Réactivité des réducteurs imprégnés

La granulométrie de l'échantillon prélevé à la coulée était plus petite que celle exigée par la norme du test standard *CRI* (19,0 – 22,4 mm). Donc, pour évaluer sa réactivité, nous avons mesuré sa vitesse de gazéification par le CO_2 pur dans la microthermobalance. La vitesse de gazéification des ces échantillons, mesurée sur des plaquettes fines, est montrée sur la Figure 4.8, en fonction de la température. Sur cette même figure, nous mettons les valeurs obtenus pour les échantillons frais. Nous voyons que les échantillons qui sont passés par l'intérieur du four sont nettement plus réactifs.

L'analyse dispersive en énergie (EDS) des cendres de ces échantillons prélevés à la coulée nous montre qu'ils sont imprégnés par du potassium (voir Figure 4.9). L'effet catalytique des certains éléments, notamment les métaux alcalins (Na, K et Ca) et le fer, peut augmenter la réactivité des cokes de manière considérable. Dans un article publié récemment, Kaczorowski et al. [18] discutent l'effet nocif de la présence du potassium dans la charge du four électrique pour la production des alliages de manganèse, principalement dû à l'effet catalytique de cet élément sur la réaction de Boudouard.

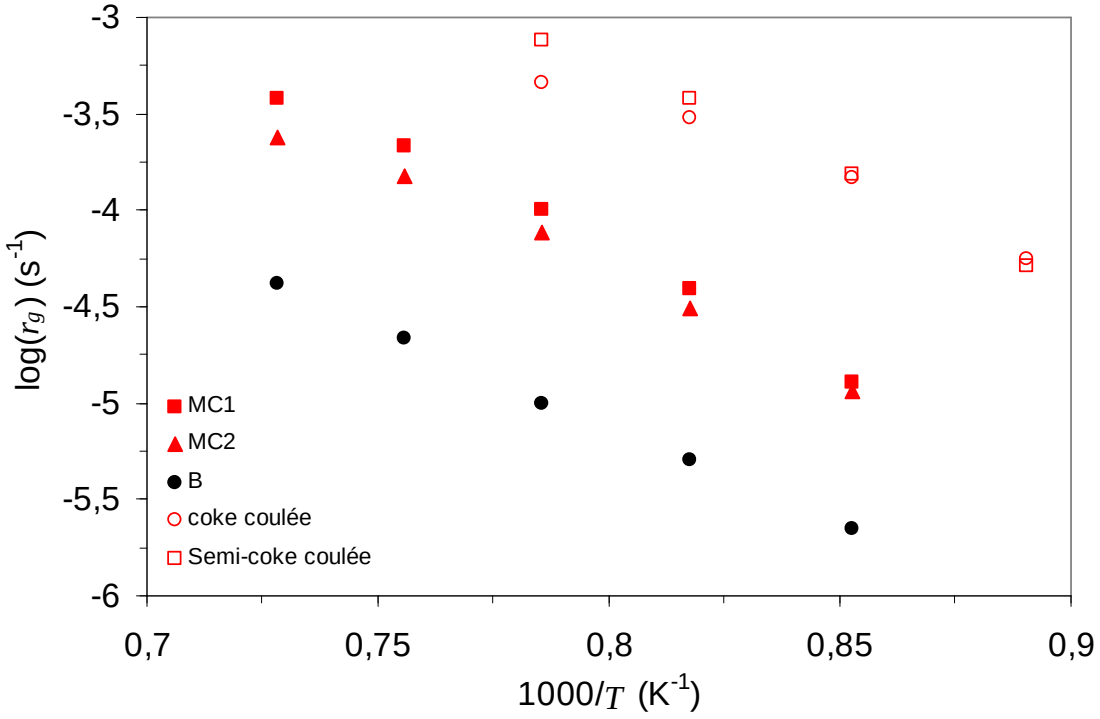


Figure 4.8. Vitesse de gazéification par CO_2 pur des cokes et semi-cokes frais et à la coulée, en fonction de la température.

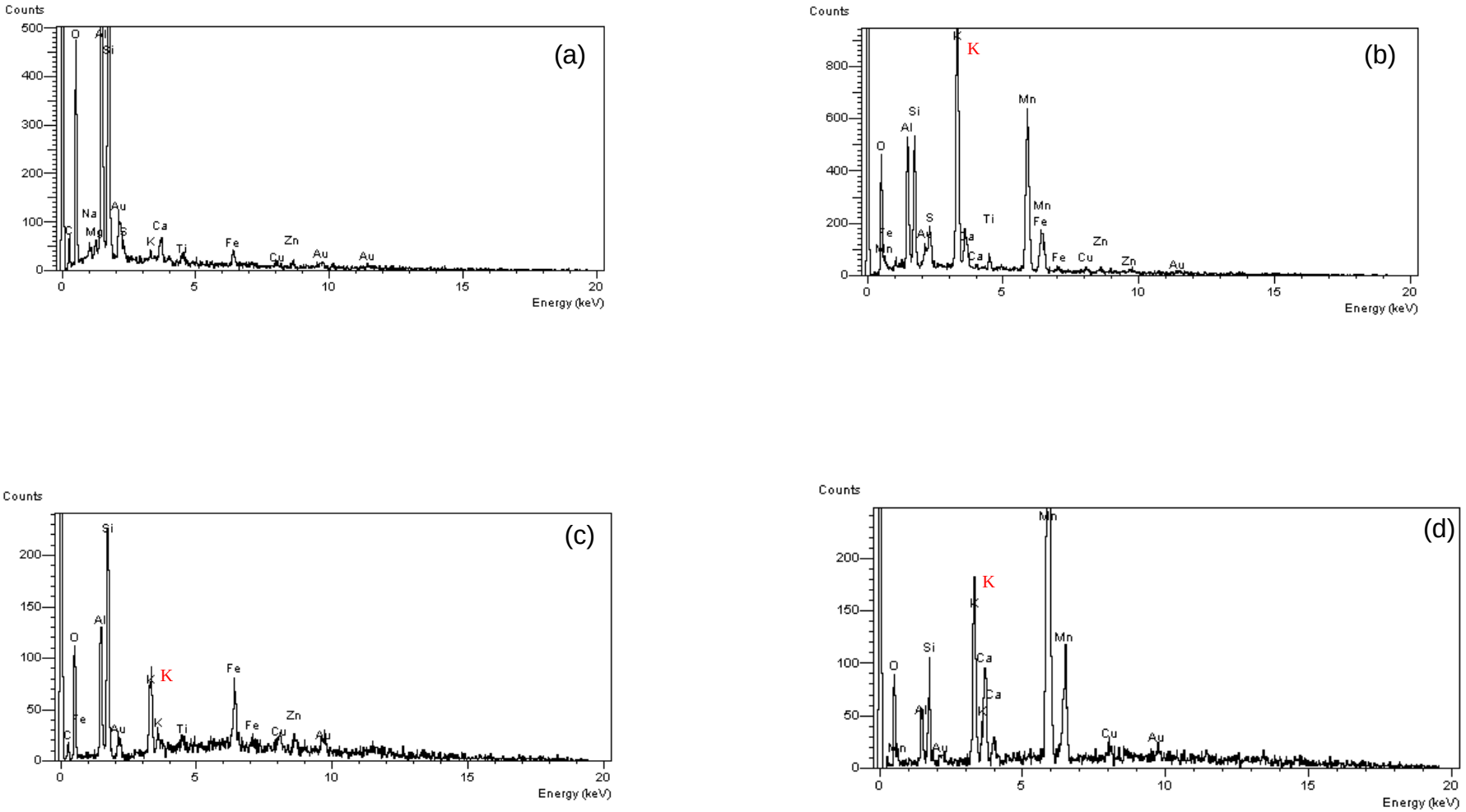


Figure 4.9. Résultats d'analyse des cendres par EDS : (a) coke B frais, (b) coke à la coulée, (c) Semi-coke MC2 frais, (d) semi-coke à la coulée.

4.3. Conclusions

Une grande diversité des réducteurs sont utilisés pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique. Cette variété impose une large gamme des réactivités.

Le test standard *CRI/CSR* est couramment utilisé par les producteurs de ferroalliages pour évaluer la qualité du réducteur. Pourtant, ce test n'est pas adapté à la mesure de la réactivité du coke ou réducteur de remplacement utilisé dans le four électrique, à la fois à cause des paramètres utilisés pour le test (granulométrie, température, composition du gaz) et à cause de la réactivité élevée des certains réducteurs, comme par exemples les semi-cokes. Comme l'indice *CRI* est principalement déterminé par les caractéristiques du charbon de départ, nous pouvons le corréler avec d'autres caractéristiques du coke, comme l'analyse microtextural et la réactivité intrinsèque, mesurée dans une microthermobalance, sur un échantillon suffisamment petit pour éliminer les résistances au transfert de matière. Un modèle numérique, alimenté avec des paramètres mesurés sur des échantillons de faible quantité, comme la porosité ouverte et les constantes cinétiques intrinsèques, peut être également utilisé pour prévoir l'indice de réactivité du réducteur.

En ce qui concerne la réactivité du réducteur pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique, au chapitre 1, nous avons montré théoriquement qu'il est envisageable de limiter la quantité de carbone consommé par la gazéification par le CO_2, notamment à cause du caractère endothermique de la réaction de Boudouard, qui influence considérablement la consommation spécifique d'énergie du procédé. En outre, une faible réactivité du réducteur peut être compensée par l'effet catalytique des métaux alcalins toujours présents dans la charge du four électrique à ferromanganèse, notamment le potassium.

4.4. Références bibliographiques

[1] ISO-18894, Coke - Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR). *International Organization for Standardization* **2006**, 20 p.

[2] Menendez, J. A.; Alvarez, R.; Pis, J. J. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests. *Ironmak. Steelmak.* **1999,** *26* (2), 117-121.

[3] Duretz, M. La combustion dans le four Water-Jacket à plomb. Influence des caractéristiques du coke et des paramètres de conduite. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, **1989**.

[4] Loison, R.; Foch, P.; Boyer, A. *Coke: Quality and Production*. 2nd ed.; Butterworth & Co (Publishers) Ltd: Cambridge, **1989**.

[5] Dlugosz, A.; Budzyn, S.; Sadowski, A.; Stachura, R. The efect of temperature and CO2 concentration in reaction gas on coke reactivity. *Arch. Metall. Mater.* **2005,** *50* (4), 977-987.

[6] Duchêne, J. M.; Isler, D.; Yax, E. Coke métallurgique. *Techniques de l'Ingénieur, section Elaboration et recyclage des métaux* **1991**, M7340-1 - M7340-23.

[7] Niesler, M. Method of testing of reactivity of coke with different grain sizes and its verification under industrial conditions. *Arch. Metall.* **2003,** *48* (1), 87-103.

[8] Nomura, S.; Naito, M.; Yamaguchi, K. Post-reaction strength of catalyst-added highly reactive coke. *ISIJ Int.* **2007,** *47* (6), 831-839.

[9] Monsen, B.; Tangstad, M.; Solheim, I.; Syvertsen, M.; Ishak, R.; Midtgaard, H. In *Charcoal for manganese alloy production*, Proceedings of the Eleventh International Ferroalloys Congress, February 18 - 21, 2007; New Delhi, India, pp 297 - 310.

[10] Danloy, G.; Delinchant, J.; Janhsen, U.; Lectard, E. New characterisation tests of the coke behaviour at high temperature. *Rev. Metall.-Cah. Inf. Techn.* **2009,** *106* (2), 48-59.

[11] Arendt, P.; Huhn, F.; Kühl, H.; Sbierczik, G. CRI and CSR - An Assessment of Influential Factors. *Cokemaking International* **2000,** *12* (1), 62-68.

[12] Shigeno, Y.; Evans, J. W.; Yoh, I. Infiltration of metallurgical coke by pyrolysis of CH4 and its effect on enhancement of CSR. *ISIJ Int.* **1998,** *38* (1), 28-35.

[13] Zhang, Q.; Yang, J.; Shen, F.; Zhang, Z.; Yang, G. In *Methane Chemical Vapor Infiltration and Deposition on Improving Thermal Properties of Coke*, International Conference on Coal Science and Technology, August, 28 - 31; Nottingham, 2007.

[14] Nomura, S.; Terashima, H.; Sato, E.; Naito, M. Some fundamental aspects of highly reactive iron coke production. *ISIJ Int.* **2007,** *47* (6), 823-830.

[15] Vogt, D.; Steiler, J. M.; Duchene, J. M. New Trends In Blast-Furnace Coke Characterization. *Rev. Metall.-Cah. Inf. Techn.* **1988,** *85* (8-9), 651-660.

[16] Gupta, S.; French, D.; Sakurovs, R.; Grigore, M.; Sun, H.; Cham, T.; Hilding, T.; Hallin, M.; Lindblom, B.; Sahajwalla, V. Minerals and iron-making reactions in blast furnaces. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008,** *34* (2), 155-197.

[17] Vogt, D.; Depoux, M. Coke Reactivity Prediction By Texture Analysis. *Fuel Process. Technol.* **1990,** *24*, 99-105.

[18] Kaczorowski, J.; Lindstad, T.; Syvertsen, M. The influence of potassium on the boudouard reaction in manganese production. *ISIJ Int.* **2007,** *47* (11), 1599-1604.

Chapitre 5. Conclusions générales

1. Pour cerner l'importance de la réactivité du coke dans le procédé d'élaboration des alliages de manganèse dans un four électrique à arc immergé, nous avons tout d'abord analysé le rôle de la réaction de Boudouard dans le processus : nous avons étudié les bilans de matières et de chaleur ainsi que de leur représentation graphique sous la forme d'une courbe opératoire en s'inspirant du diagramme de Rist du haut fourneau. Cette analyse montre clairement qu'il est envisageable de limiter la quantité de carbone consommée par la gazéification du réducteur, notamment à cause du caractère endothermique de la réaction de Boudouard, qui influence considérablement la consommation spécifique d'énergie du procédé. Dans notre travail, cette réaction a été étudiée suivant trois échelles croissantes : à l'échelle de la réaction chimique qui se déroule sur la surface interne des pores (réactivité intrinsèque), à l'échelle d'un grain ou d'un morceau individuel (réactivité apparente) et à l'échelle d'un lit granulaire.
2. Nous avons étudié différents types de matériaux carbonés, représentatifs de la gamme des réducteurs utilisés actuellement pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique. Nous avons montré que cette large gamme apporte des différences considérables entre les caractéristiques des réducteurs, telles que leur analyse immédiate (taux de cendres, teneur en matières volatiles), leur microtexture, analysée par microscopie optique, leur morphologie, caractérisée par la porosimétrie au mercure et enfin, leur réactivité au CO_2, exprimée à la fois par leur vitesse initiale de gazéification ($X \leq 30\,\%$) à une température donnée et par l'indice de réactivité commercial, déterminé par le test standard *CRI/CSR*.
3. La variété des réducteurs étudiés nous a conduits à les classer selon leur réactivité croissante en trois familles qui sont : les "petits cokes" de haut fourneau, les cokes métallurgiques spéciaux, produits pour l'électrométallurgie, et les semi-cokes. Nous avons distingué le semi-coke du coke métallurgique par sa teneur résiduelle en matières volatiles, sa porosité, sa microtexture et sa réactivité. Les semi-cokes présentent une teneur résiduelle en matières volatiles plus élevée que celle des cokes. En ce qui concerne la porosité, les semi-cokes peuvent être divisés en deux groupes : gonflés et denses. Les semi-cokes gonflés proviennent probablement des charbons de bas rang, avec une haute teneur en matières volatiles et une bonne plasticité. De l'autre côté, les semi-cokes denses proviennent des charbons de rang élevé, avec une faible teneur en matières volatiles. La réactivité plus élevée des semi-cokes est liée à leur microtexture isotrope, qui est plus réactive que la microtexture anisotrope, prédominante dans les cokes. La différence de réactivité

entre les cokes de haut fourneau et les cokes métallurgiques spéciaux s'explique aussi par leur composition microtexturale. Les cokes les plus réactifs sont les plus riches en inertes et en textures isotropes car ils sont issus de pâtes à cokes riches en charbons de bas rang.

4. En ce qui concerne la cinétique de gazéification d'un morceau de coke, nous avons montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood exprime bien la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard. Les constantes cinétiques (k_1, k_2 et k_3) sont spécifiques à chaque type de réducteur et doivent être déterminées expérimentalement. Ce modèle a l'avantage de prendre en compte l'effet du produit de la réaction, CO, sur la vitesse de gazéification du carbone. Les résultats expérimentaux ont été interprétés à l'aide d'un modèle numérique qui utilise une forme adaptée pour l'efficacité de la gazéification. Les calculs ont montré que la gazéification des échantillons s'est déroulée en régime chimique. Les valeurs de vitesse de gazéification calculées par le modèle sont valables pour un degré de gazéification inférieur à 30 % de la masse initiale du réducteur. Nous avons remarqué également que, pour un gaz riche en CO_2 et à des températures suffisamment élevées, l'équation cinétique du type Langmuir-Hinshelwood peut être simplifiée en une cinétique du 1er ordre.
5. Nous avons trouvé une bonne corrélation entre les vitesses de gazéification des lits granulaires et celles mesurées sur les morceaux individuels à la thermobalance, pour un gaz consistant en CO_2 pur à l'entrée du réacteur. Cependant, la différence entre ces deux vitesses augmente avec la réactivité du réducteur. Le rapport r_{g-lit}/r_g est d'environ 0,5 pour le coke le moins réactif et d'environ 0,2 pour le semi-coke le plus réactif. Cette différence est due principalement au gradient des concentrations de CO_2 et CO, qui se développe tout au long du lit de coke et à la taille de grain, qui impose une résistance à la diffusion interne du gaz réactif. Le modèle numérique basé sur une équation cinétique simplifiée du premier ordre a montré que la gazéification du lit de coke ne se déroule pas en régime stationnaire. Le gradient de concentration en CO_2 qui se développe tout au long du lit fait varier à la fois la vitesse locale de la réaction et le degré de gazéification du coke selon la hauteur. Comme la vitesse de gazéification du carbone varie avec sa concentration dans le solide, le gradient de concentration du gaz évolue également avec le temps.
6. Les résultats des simulations numériques de la gazéification d'un morceau et d'un lit de coke nous permettent de déterminer le régime de gazéification du coke dans le four électrique. La granulométrie du coke enfourné varie entre 6 et 20 mm. La pratique industrielle nous montre que la concentration en CO_2 du gaz de gueulard varie entre 0 et 50 % en volume. Le gaz produit dans la partie inférieure du four (lit de

coke) est composé essentiellement de CO. En outre, la température diminue vite du métal liquide jusqu'au gueulard. Dans ces conditions, nous pouvons dire que la résistance cinétique prépondérante à la gazéification du coke dans le four électrique, qui détermine la vitesse globale de réaction, est due à la vitesse intrinsèque de la réaction de Boudouard (régime chimique).

7. Donc, un indice de réactivité basé sur la vitesse initiale de gazéification du réducteur, mesurée en régime chimique, semble être adapté à l'évaluation de la qualité du coke de four électrique. Les exigences sur la résistance mécanique du réducteur sont petites, vu que ce réacteur correspond plus à un bas fourneau. Cela élimine la nécessité d'utilisation d'un échantillon de masse suffisamment importante pour être traité mécaniquement après la gazéification. Nous concluons que la réactivité du réducteur pour le four électrique peut être mesurée sur un échantillon de taille et masse suffisamment petites, de sorte à éliminer les résistances au transfert de chaleur et de matière. L'évaluation de la qualité du réducteur peut être complétée par l'analyse microtexturale, dont la composition exerce une grande influence sur la réactivité intrinsèque du matériau carboné.
8. Les principaux concurrents des cokes dans les industries électrométallurgiques ne sont pas les charbons de bois (très coûteux pour être utilisés en Europe, d'une mauvaise réputation sociale et de qualité peu suivie dans d'autres parties du monde), ni les cokes de pétrole (trop peu réactifs), mais les semi-cokes et certains charbons, de rang aussi bas que possible, qui ont d'ailleurs l'avantage d'être moins coûteux que les charbons à coke. Cependant l'utilisation directe du charbon est seulement possible si le four est de type ouvert, de manière à brûler, au dessus de la charge, les matières volatiles dégagées lors de la pyrolyse du charbon au cours de son chauffage progressif à l'intérieur du réacteur. En outre, le semi-coke produit peut avoir une résistance mécanique très faible, par l'effet conjoint de deux phénomènes associés à la dévolatilisation du charbon, à savoir, le gonflement et la fragilisation de la matière carbonée qui en résulte.
9. Dans l'optique d'une modélisation globale du four électrique, notre travail fournit des paramètres cinétiques d'une des réactions les plus importantes du four : la réaction de Boudouard. La réactivité au CO_2 du réducteur est importante dans la zone de pré-réduction. Les réactions hétérogènes (gaz-solide) qui s'y déroulent exercent une grande influence sur la consommation totale de carbone et d'énergie du procédé. Plus précisément, la réduction du Mn_3O_4 en MnO peut avoir lieu en parallèle avec la réaction de Boudouard, tandis que la réduction du MnO_2 en Mn_3O_4 se déroule à des températures au-dessous du seuil de gazéification du coke. Cette réduction directe du Mn_3O_4 (réduction indirecte + Boudouard) est endothermique et engendre une

surconsommation du réducteur et d'énergie. Bien évidemment, ce phénomène est directement lié à la réductibilité du minerai. L'étude de la réductibilité des oxydes de manganèse pourrait donc être une nouvelle étape vers la construction d'un modèle global du four électrique.

10. Comme une grande partie des réactions dans le four électrique sont du type liquide-solide, il convient que le coke présente une surface extérieure étendue ce qui implique sa taille réduite. En outre, la granulométrie du réducteur influence la résistivité électrique de la charge puisque la résistance au contact entre deux grains est plus grande que la résistance intrinsèque du solide. Donc, le calibre du coke semble être un paramètre important dont l'influence sur la marche d'ensemble du four peut être étudiée au moyen d'une simulation numérique. Un troisième volet d'expériences utile à la modélisation serait l'étude de l'influence de la nature et du calibre du réducteur sur la résistivité électrique de la charge. Dans l'Annexe 3 nous montrons des mesures de ce type que nous avons faites.

Annexe 1. Techniques expérimentales

A1.1 La thermogravimétrie (TG)

A1.1.1 Définition

La thermogravimétrie (TG) ou analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale d'étude de la matière qui met en jeu un échantillon, sa masse, un intervalle de temps et l'environnement (atmosphère et température). Sa définition a été établie par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) comme étant la mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température [1]. La thermogravimétrie n'a pas été développée pour la mesure de masse absolue ; c'est une technique orientée sur la mesure de variations de masse. Son enregistrement se fait en temps réel au cours du cycle thermique imposé à l'échantillon, ce qui permet d'obtenir les courbes de variation de la masse en fonction du temps et/ou de la température. La dérivée (DTG) de la courbe thermogravimétrique donne la vitesse de perte de masse, ce qui peut être traduit en vitesse de réaction (pyrolyse, calcination, oxydation, réduction, etc).

La Figure A1.1 montre une courbe thermogravimétrique typique, obtenue lors de la gazéification d'un échantillon de charbon de bois en CO_2 pur. Par cette figure nous voyons la courbe de perte de masse du charbon de bois en fonction du temps et de la température. A basse température (T < 750 °C), les variations de masse correspondent au départ de l'humidité de l'échantillon (vers 100 °C) et au dégagement de matières volatiles résiduelles (entre 300 et 750 °C). Au-dessus de 800 °C, la vitesse de la réaction de Boudouard devient importante et la perte de masse correspond au déroulement de la gazéification du carbone.

La thermogravimétrie étant une technique assez simple à être employée et bien connue, il est préférable ici de mettre l'accent sur les possibles sources d'erreurs de mesure.

A1.1.2. Causes d'erreurs

Les sources d'erreur en thermogravimétrie peuvent causer des imprécisions considérables sur les mesures de températures et de variations de masse. Pour que les données fournies par l'analyse thermogravimétrique soient précises, l'utilisateur doit au moins avoir une bonne idée de la magnitude de ces erreurs, quand leur complète élimination n'est pas possible, bien évidemment.

Les causes d'erreurs en thermogravimétrie sont nombreuses. Wendlandt [2] en donne une liste avec celles les plus courantes :

— la poussée d'Archimède ;

— la convection gazeuse ;
— l'effet brownien ;
— les effets d'induction à cause du four ;
— les effets électrostatiques sur la balance ;
— l'environnement ;
— condensations sur le porte-échantillon ;
— la dilatation thermique du fléau ;
— la réaction entre le creuset et l'échantillon.

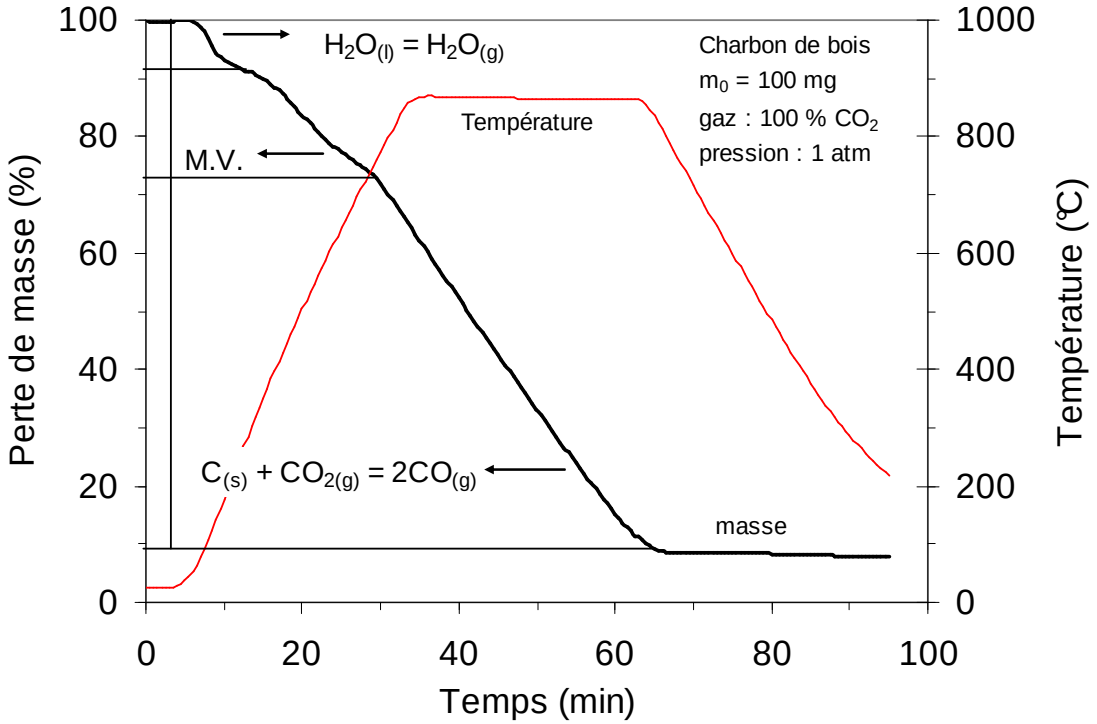


Figure A1.1. Courbe thermogravimétrique typique, pour la gazéification du charbon de bois en CO_2 pur à 1 atm. M.V. signifie "matières volatiles".

Ici nous allons commenter brièvement les causes d'erreurs que nous semblent être les plus importantes pour notre étude :

La poussée d'Archimède : la force créée par la masse de l'échantillon sur le bras du fléau qui le suspend est directement fonction de la masse volumique du fluide qui l'entoure. Comme la masse volumique du fluide varie avec la température, un phénomène de prise de masse apparente parasite la mesure. L'élimination totale de ce phénomène reste très difficile. Cela nécessiterait une symétrie parfaite de la balance, aussi bien des volumes des masses suspendues que des profils de température le long de ces masses. Exemple :

- soit une plaquette de coke avec les dimensions 20 x 15 x 3 mm, placée dans une atmosphère constitué de 100 % CO_2. La pression du système est constante et égale

à la pression atmosphérique. Adoptons comme référence la température ambiante. La masse volumique du gaz à cette température est égale à :

$$\rho_g^0 = \frac{p_0 M_{CO_2}}{R_g T_0} = 1,8\ kg / m^3$$

Le volume apparent de l'échantillon est égale à $0,9 \cdot 10^{-6}$ m^3. Considérons sa porosité ouverte égale à 40 %. La loi d'Archimède dit que *"tout corps plongé dans un fluide reçoit une poussée de bas en haut égale au poids du volume du fluide déplacé"*. Donc, la variation de masse due au changement de température sera :

$$\Delta m = V_e \rho_g^0 \left(1 - \frac{T_0}{T}\frac{p}{p_0}\right) = 0,9 \cdot 10^{-6} \cdot 0,6 \cdot 1,8 \cdot \left(1 - \frac{298}{1373}\frac{101325}{101325}\right) = 7,6 \cdot 10^{-7}\ kg \qquad (6.1)$$

où p_0 est la pression initiale du système, qui reste constante, p et T sont la température (1100 °C) et la pression finales du système, respectivement et V_e est le volume de l'échantillon.

La convection gazeuse : la convection du fluide composant l'environnement du système perturbe la mesure d'un bruit de fond lié au caractère aléatoire voire parfois périodique des variations de pression. Cette mise en régime de convection est liée aux gradients thermiques provoquant des variations de la masse volumique du fluide dont il en résulte un brassage et une répartition erratique des pressions de part et d'autre de la nacelle. Pour limiter les gradients régnants dans la chambre de mesure les constructeurs se sont attachés aux écrans en forme de disque ou tubulaires placés très près des suspensions et de la nacelle ou creuset.

A1.2. La porosimétrie au mercure

A1.2.1. Principe de la mesure

La porosimétrie au mercure ou à l'intrusion de mercure est basée sur le fait que ce métal ne mouille pas et qu'il ne dissout pas la surface des solides. L'angle de contact, avec pratiquement tous les solides, étant supérieur à 90° (135 à 140°), il est nécessaire s'exercer une pression pour faire pénétrer le mercure dans les pores. Le volume de mercure introduit dans l'échantillon en fonction de la pression exercée fournit plusieurs informations sur les caractéristiques de la structure poreuse du solide et est utilisé pour mesurer sa masse volumique apparente et celle de son squelette, qui peut encore contenir une porosité dite "fermée", qui est inaccessible à la pénétration du métal. Donc, par la porosimétrie au mercure nous caractérisons la porosité "ouverte" du solide [3, 4].

La relation de Washburn permet de relier la pression nécessaire pour contrebalancer le refoulement capillaire qui s'exerce dans les pores au rayon effectif des pores et ainsi à

introduire le mercure à l'intérieur du volume poreux. Sa relation montre que la pression nécessaire pour introduire un liquide non-mouillant dans un capillaire de section droite circulaire est inversement proportionnelle à son diamètre et directement proportionnelle à la tension superficielle du liquide et à l'angle de contact avec la surface du solide :

$$p = -\frac{f\gamma\cos\theta}{r_p} \tag{6.2}$$

où f est le facteur de correction géométrique (pour un pore cylindrique $f = 2$), γ est la tension superficielle du liquide, θ est l'angle de contact liquide/solide et r_p est le rayon équivalent des pores. Donc, en relation avec le diamètre des pores, la relation entre la pression exercée et la taille de pore minimale dans laquelle le mercure sera introduit est :

$$d_p = -\frac{4\gamma\cos\theta}{p} \tag{6.3}$$

Pour un système liquide/solide donné, le numérateur de la fraction qui apparaît à droite dans l'équation (6.3) est constant, ce qui fournit une simple relation où la taille du pore dans lequel le mercure sera introduit est inversement proportionnelle à la pression exercée. Selon cette équation, les pores le plus grands sont remplis d'abord, puis progressivement les petits.

A1.2.2. Procédure expérimentale couramment employée en porosimétrie au mercure

Une mesure de porosimétrie au mercure consiste à placer un échantillon de masse connue (poudre ou gros morceau) dans une cellule de mesure, appelée pénétromètre. Ensuite, l'échantillon est mis sous vide pour être débarrassé des gaz qu'il contient. Puis, encore sous vide, le pénétromètre est rempli par le mercure qui enveloppe le solide sans entrer dans les pores, car la pression exercée est faible. Connaissant le volume du pénétromètre vide et celui du mercure injecté, on peut alors calculer le volume apparent (volume du squelette du solide et pores contenus) de l'échantillon et la correspondante masse volumique. Par la suite, la pression exercée sur le mercure augmente par paliers successifs. A chaque palier, le volume de mercure introduit est mesuré lorsque l'équilibre est atteint. En général, ce volume correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre deux valeurs liées aux pressions correspondantes par l'équation (6.3). Ces informations permettent d'établir la distribution de taille des pores, comme montre la Figure A1.2. De même, en supposant que les pores sont de forme cylindrique, on peut calculer à chaque étape la surface interne des pores concernés. Dans un premier temps, la pression est augmentée jusqu'à la valeur atmosphérique. A cette valeur de pression, pores jusqu'à 12 µm de diamètre ont été remplis. Pour les pressions plus élevées, le pénétromètre est placé dans une chambre à haute pression, qui peuvent atteindre jusqu'à 414 MPa pour

les porosimètres le plus modernes, ce qui correspond à des pores d'environs 0,003 µm de diamètre. Enfin, en supposant que le volume final du mercure ayant pénétré dans le solide correspond au volume de la porosité "ouverte", on peut alors déduire la masse volumique du squelette (solide et pores fermés contenus).

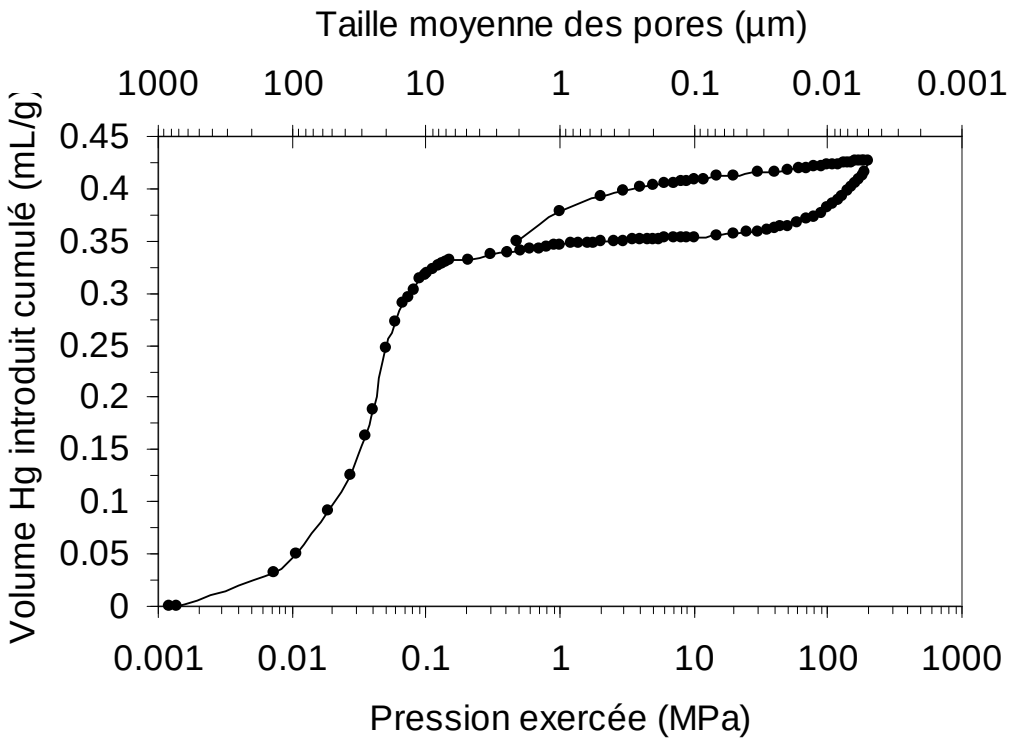


Figure A1.2. Résultats obtenus par porosimétrie au mercure.

A1.2.3. Causes d'erreurs en porosimétrie au mercure

Bien que le principe physique de cette méthode ainsi que l'exploitation des données semblent simples, il faut que l'utilisateur soit conscient de quelques précautions à prendre, à savoir:

- la méthode est basée sur une distribution bien ordonnée des pores à savoir que les pores les plus grands sont les plus proches de la surface. Or, en pratique cette structure idéale est rarement rencontrée ;
- les pores de taille inférieure à 3 nm ne sont pas accessibles par cette technique ;
- les propriétés mesurées, notamment la surface interne spécifique, sont très dépendantes de la forme supposée des pores ;
- la méthode est destructive et surestime la taille des pores ;
- les pores appelés "bouteille d'encre" d'après leur forme géométrique supposée, comme montre le schéma de la Figure A1.3, sont remplis

seulement à une pression qui correspond au diamètre du goulot, et le volume des pores est donc erronément lié à des petits pores. Un tel pore ne sera pas complètement vidé lors de la décompression et donc un phénomène d'hystérésis, comme nous pouvons voir par la courbe présentée dans la Figure 2.3, peut apparaître lorsqu'une boucle d'intrusion-extraction est appliquée ;

— le choix du pénétromètre à être utilisé est important, puisque, en général, une bonne mesure est réalisée quand le volume estimé des pores du solide ne dépasse pas 90 % ou n'est pas inférieur à 25 % du volume maximum de mercure disponible pour être introduit.

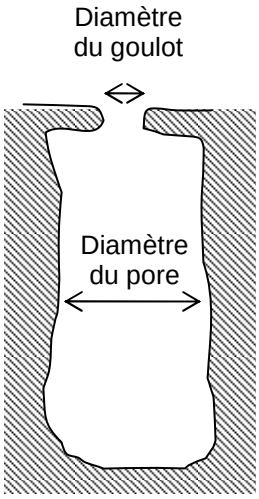


Figure A1.3. Schéma d'un pore type "bouteille d'encre".

A.1.2.4. Le porosimètre au mercure

Pour mesurer la porosité, la mase volumique apparente et celle du squelette carboné des cokes et établir leur distribution de taille des pores, nous avons utilisé un porosimètre Micromeritics PoreSizer 9320, avec une limite maximale de pression de 207 MPa, ce qui permet de mesurer des tailles de pores dans une gamme qui varie entre 360 à 0,006 µm. La Figure 2.7 montre les schémas du porosimètre et du pénétromètre utilisés.

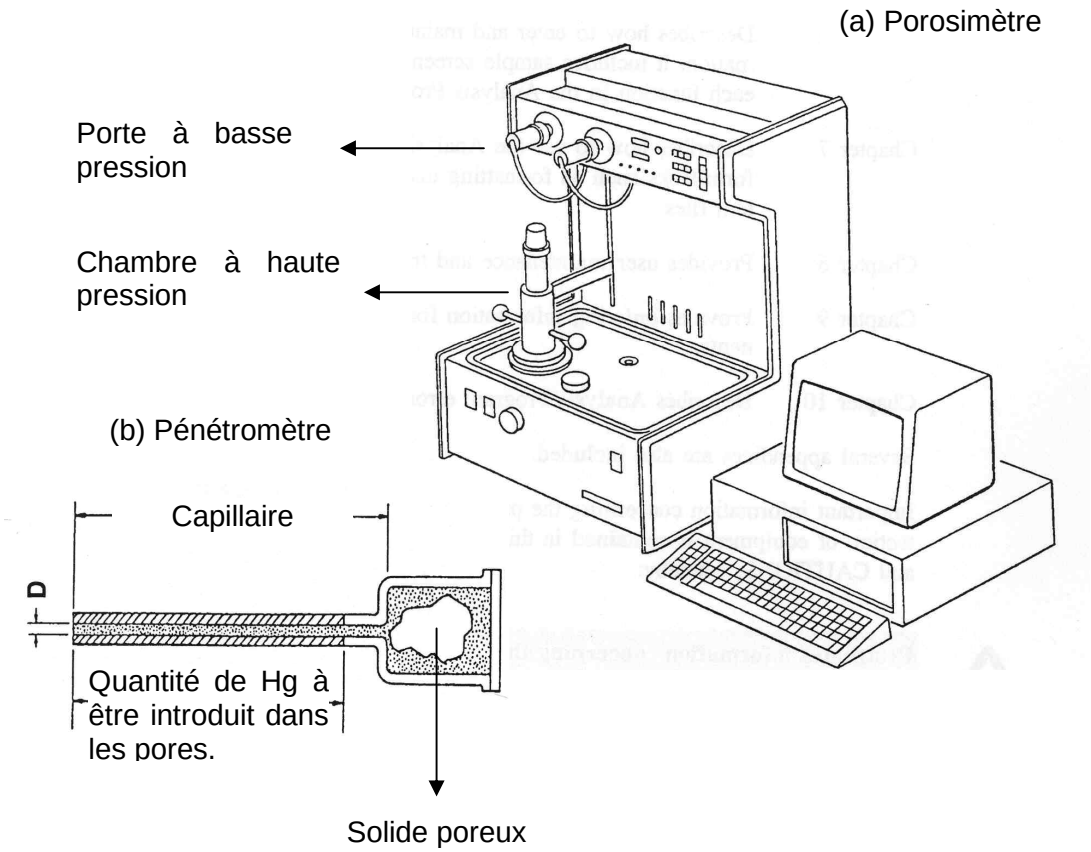


Figure A1.4. Schémas : (a) porosimètre au mercure ; (b) pénétromètre.

A.1.3. L'analyse microtexturale

L'examen au microscope optique d'une section polie de coke permet d'accéder à sa microtexture. Un morceau de coke est enrobé dans de la résine époxy. Le bloc ainsi formé présente deux faces planes parallèles dont le contour peut être circulaire ou carré. La face plane soumise à l'observation est soigneusement polie. Pour améliorer la qualité de l'observation, on peut employer un objectif à immersion d'huile. On utilise généralement une lumière monochromatique dont la longueur d'onde est de 546 nm.

Il n'existe pas un consensus international sur la classification des textures du coke. Cependant, certaines catégories sont communes à la plupart des classifications trouvées dans la littérature. Elles permettent de réaliser une "pétrographie" du coke métallurgique. Parmi les diverses classifications des textures proposées, celle cité par Sharma et collaborateurs [5], dans leur étude sur l'effet de la microtexture du coke sur sa résistance mécanique, est présentée dans le Tableau A1.1. Pusz et collaborateurs [6] ont proposé récemment une nouvelle méthode de description et classification de la microtexture du coke,

basée sur la mesure de l'indice de biréflectance de la phase fondue qui provient des macéraux réactifs. Le dégrée d'anisotropie du coke est donc exprimé par la valeur de l'indice de biréflectance de la phase fondue.

Tableau A1.1. Classification des textures optiques sur sections polies des cokes.

Type de texture	Aspect
Fondus	
Isotropes	Ne présentent pas de variations de réflectance décelables à l'œil, souvent poreuses.
Faiblement anisotropes	Seuil de distinction d'anisotropie (< 0,5 µm)
Mosaïques	Composée de petites unités d'anisotropies de forme arrondie et isochromatiques.
Fines	0,5 – 1 µm
Moyennes	1 – 2,5 µm
Grosses	2,5 – 3 µm
Flux	Composées d'unités d'anisotropies de forme allongée et isochromatiques
Fines	2,5 – 5 µm
Moyennes	5 – 8 µm
Grosses	8 – 15 µm
Bandes	Composées de larges unités d'anisotropies de forme allongée et isochromatiques, avec des tailles qui varient entre 2,5 et 25 µm.
Carbone pyrolytique	Dépôts de carbone graphite dû au craquage des goudrons lors du dégagement des matières volatiles.
Inertes	
Organiques	Anisotrope, identifiable par sa structure cellulaire originale.
Fins	< 50 µm
Gros	> 50 µm
Inorganiques	Minéraux
Fins	< 50 µm
Gros	> 50 µm
Vitrinite oxydées	Isotrope, poreuse.

A1.4. Références bibliographiques

[1] Daudon, J. L., Thermogravimétrie. *Techniques de l'Ingénieur, section Techniques d'analyse* **2001**, P1260-1 - P1260-21.

[2] Wendlandt, W. M., *Thermal Analysis*. Third ed.; John Wiley & Sam: New York, **1986**.

[3] Saleh, K.; GUIGON, P., Caractérisation et Analyse des Poudres. *Techniques de l'Ingénieur, section élaboration et caractérisation des systèmes formulés* **2009**, J2251-1 - J2251-14.

[4] Webb, P. A. *An Introduction to the Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis on Reduction and Presentation of Experimental Data*; Micromeritics Instrument Corporation: Norcross, Georgia, **2001**; pp 1 - 22.

[5] Sharma, R.; Dash, P. S.; Banerjee, P. K.; Kumar, D. Effect of coke micro-textural and coal petrographic properties on coke strength characteristics. *ISIJ Int.* **2005,** *45* (12), 1820-1827.

[6] Pusz, S.; Kwiecinska, B.; Koszorek, A.; Krzesinska, M.; Pilawa, B. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. *Int. J. Coal Geol.* **2009,** *77* (3-4), 356-362.

Annexe 2. Difficultés rencontrées lors de la mesure de la réactivité des échantillons très réactifs

A2.1. Mesure de la réactivité des semi-cokes produits spécialement pour l'industrie des ferroalliages

Dans le but d'évaluer la réactivité des réducteurs produits spécialement pour la fabrications des ferroalliages dans le four électrique, comme les semi-cokes IC1, IC2 et IC3, nous avons fait varié les paramètres utilisés pour le test standard *CRI*, notamment la granulométrie de l'échantillon, puisque ces réducteurs sont produits avec une taille moyenne de grains plus petite que celle exigée par la norme. Donc, nous avons décidé d'utiliser un échantillon de granulométrie comprise entre 10 et 12,5 mm, qui donne une taille moyenne de grains proche de celle du coke chargé dans le four. Pourtant, lors de la mesure de réactivité, nous avons rencontré des problèmes. Par la suite, nous allons expliquer en quoi ils consistent.

La Figure A2.1 montre les courbes de perte de masse obtenues lors des tests de réactivité des semi-cokes industriels. La courbe obtenue pour le coke A est également présentée sur cette figure, à titre de comparaison. Nous avons utilisé la même procédure employée pour le test standard *CRI/CSR*, la granulométrie de l'échantillon et la masse étant les paramètres différents. Pour le semi-coke IC2 nous avons utilisé une masse de 150 g, de sorte à avoir un lit granulaire d'une hauteur proche de celle obtenue pour un lit de coke, puisque la masse volumique apparente de ce semi-coke est très faible (ρ_{app} = 0,66 g/cm^3). Nous voyons par la figure que les courbes de perte de masse des semi-cokes s'arrêtent au bout de 10 min de gazéification. Cela est dû au système de sécurité de l'appareil, qui a arrêté le test.

La Figure A2.2 montre le schéma du four utilisé pour les essais. Pour limiter l'usure du four, la température maximale de travail de l'appareil est fixée à 1200 °C. La gazéification de l'échantillon est faite à 1100 °C. Quand l'échantillon atteint la température de réaction, le flux d'azote est remplacé par un flux de CO_2 pur à 5 L/min, et la gazéification commence. À ce moment précis, la température de l'échantillon commence à diminuer, dû au changement de gaz et notamment à la réaction de Boudouard, qui est endothermique ($\Delta H°$ = 170,7 kJ/mol). La Figure A2.3 montre les profils de température des échantillons et du four au début de la gazéification. Pour maintenir la température de l'échantillon à la même valeur imposée par la consigne (1100 °C), le système de régulation du four augmente sa puissance. Pendant la gazéification du coke A, la chute endothermique de température est faible, due à la faible réactivité du coke, et nous voyons seulement une légère augmentation de la température du four. Pourtant, pendant la gazéification des semi-cokes,

cette chute endothermique de température est plus grande, due à la forte réactivité de ces réducteurs, ce qui amène le système de régulation du four à augmenter la puissance d'avantage, et la température fini par atteindre la valeur maximale (1200 ℃), déclenchant l'arrêt d'urgence.

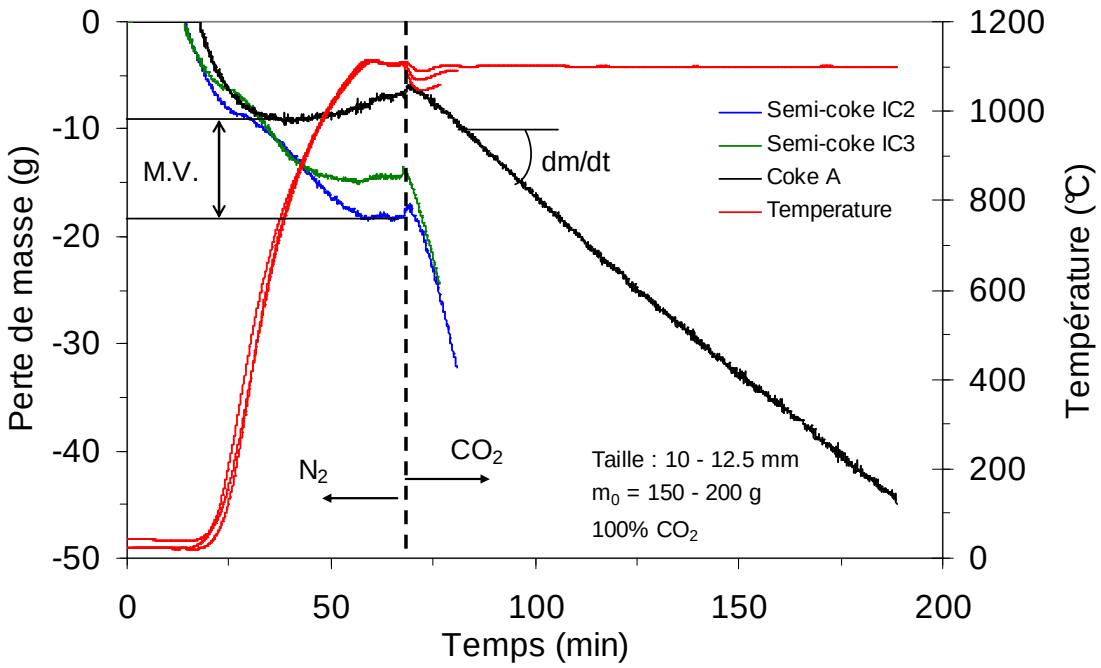


Figure A2.1. Courbes de perte de masse obtenues lors des tests de réactivité des semi-cokes industriels.

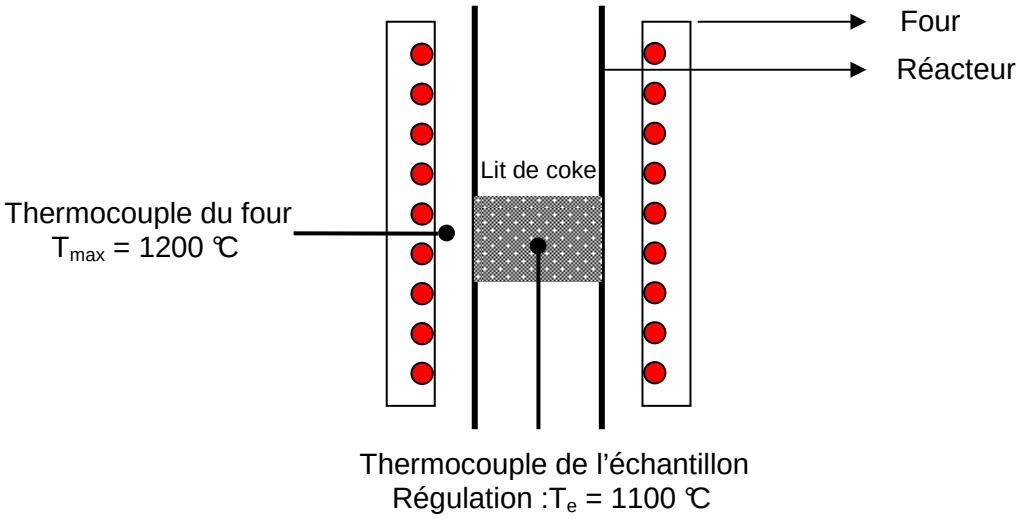


Figure A2.2. Schéma du four *CRI*.

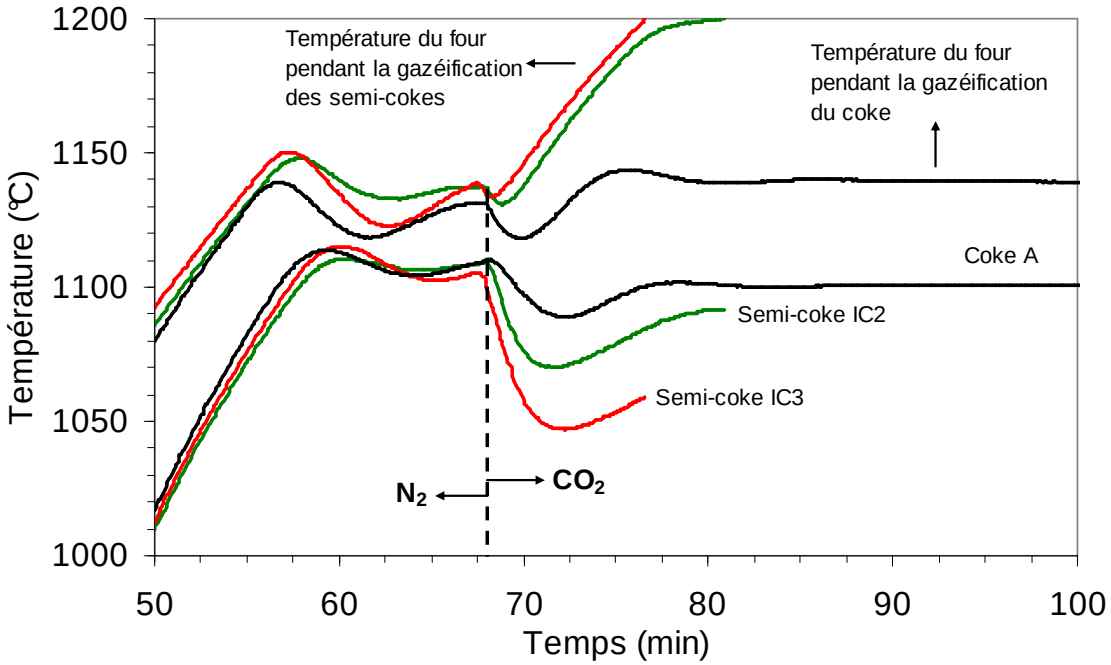


Figure A2.3. Profils de température des échantillons et du four au début de la gazéification.

La vitesse de gazéification de lits granulaires peut être calculée par la pente de la courbe de perte de masse au début de la gazéification par l'équation :

$$r_{g-lit} = \frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt}$$

Si l'on considère que le transfert interne et externe de chaleur est infiniment rapide (ce qui n'est pas vrai dans le cas réel), nous pouvons avoir une idée de la consommation d'énergie due à la réaction de Boudouard par l'équation suivante :

$$\dot{q} = r_{g-lit} \cdot \frac{m_0}{M_C}\Delta H \qquad (6.4)$$

où ΔH est l'enthalpie de la réaction à une température donnée. Le Tableau A2.1 montre les valeurs de vitesse de gazéification des lits granulaires et de consommation d'énergie. Nous voyons que la consommation d'énergie due à la gazéification des semi-cokes est environ 4 fois plus élevée que celle due à la gazéification du coke.

Tableau A2.1. Vitesse de gazéification des lits granulaires et la consommation d'énergie.

Échantillon	r_{g-lit} x10^{-5}s^{-1}	$\dot{q}$ W
Coke A	2,78	75
Semi-coke IC2	16,50	344
Semi-coke IC3	10,85	301

A2.2. Mesure de l'indice de réactivité standard du coke prélevé à la coulée

Nous avons également prélevé un échantillon du coke A qui est sorti du four avec le métal et le laitier liquide lors de la coulée. Nous avons essayé de mesurer le *CRI* de ce coke, mais nous avons eu les mêmes problèmes rencontrés lors de tests effectués sur les semi-cokes, comme nous le montre la Figure A2.4. La vitesse initiale de gazéification du lit de coke prélevé à la coulée est 4 fois plus élevée que celle mesurée pour le coke frais. Cela nous donne une idée de l'effet des éléments catalyseurs, comme le potassium, sur la consommation spécifique d'énergie du procédé.

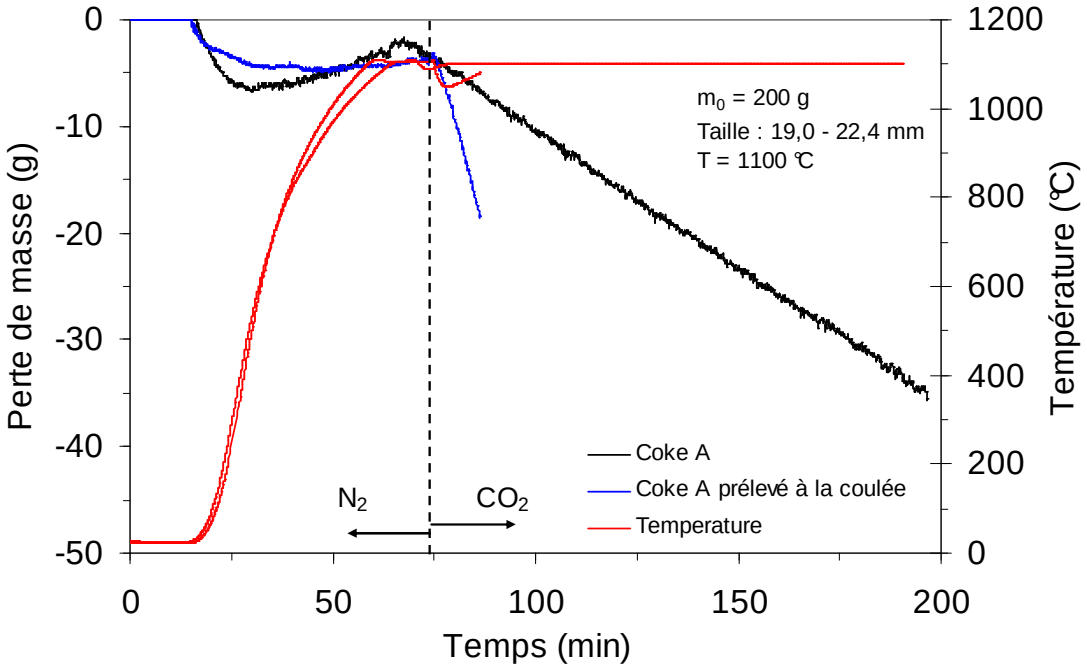


Figure A2.4. Courbes de perte de masse obtenues lors des tests standards *CRI*.

Annexe 3. La relation entre la réactivité du réducteur et sa résistivité électrique.

A3.1 Mesure de la résistivité électrique des réducteurs

La relation entre la résistivité électrique d'un matériau carboné et sa réactivité au CO_2 est assez connue [1]. Nous avons également mesuré la résistivité électrique de différents types de réducteurs. Pour cela, nous avons utilisé le montage expérimental présenté sur la Figure A3.1. Celzard et al. [2] utilisent un montage similaire dans leur travail sur la conductivité électrique des poudres de différents matériaux carbonés. L'ensemble se compose d'un tube en quartz, de 8 mm de diamètre, fixé verticalement et dont le côté inferieur est fermé par un bouchon en cuivre. Une quantité préalablement mesurée de poudre de matériau carboné est versée dans le tube par son côté supérieur, qui est ensuite fermé par un piston aussi en cuivre, formant ainsi la chambre de compression. Une force est appliquée sur la colonne granulaire à l'aide des poids mis sur le piston. Dans notre étude nous utilisons une pression d'environ 700 kPa. La résistance électrique de la colonne granulaire est mesurée par la méthode "à deux points". Cette méthode consiste à faire passer un courant continu par la colonne de poudre et à mesurer la tension entre les deux points d'alimentation du courant. L'alimentation est faite par des fils électriques soudés au piston et au bouchon, ceux-ci servant donc des électrodes. Le courant est fourni par une alimentation stabilisée multiple elc du type ALR3002M et la tension est relevée à l'aide d'un multimètre numérique Fluke 8840A. Pour un même échantillon (une colonne granulaire d'un matériau), nous faisons varier le courant qui y passe, de sorte à vérifier son comportement ohmique. Ainsi, la résistivité électrique de telle colonne est calculée par la loi d'Ohm :

$$\rho_{el} = \frac{U}{I} \cdot \frac{A}{h} \tag{8.1}$$

où ρ_{el} est la résistivité électrique, U la tension entre les points d'alimentation du courant, I le courant électrique alimenté, A la surface de la section droite du tube en quartz et h la hauteur de la colonne granulaire.

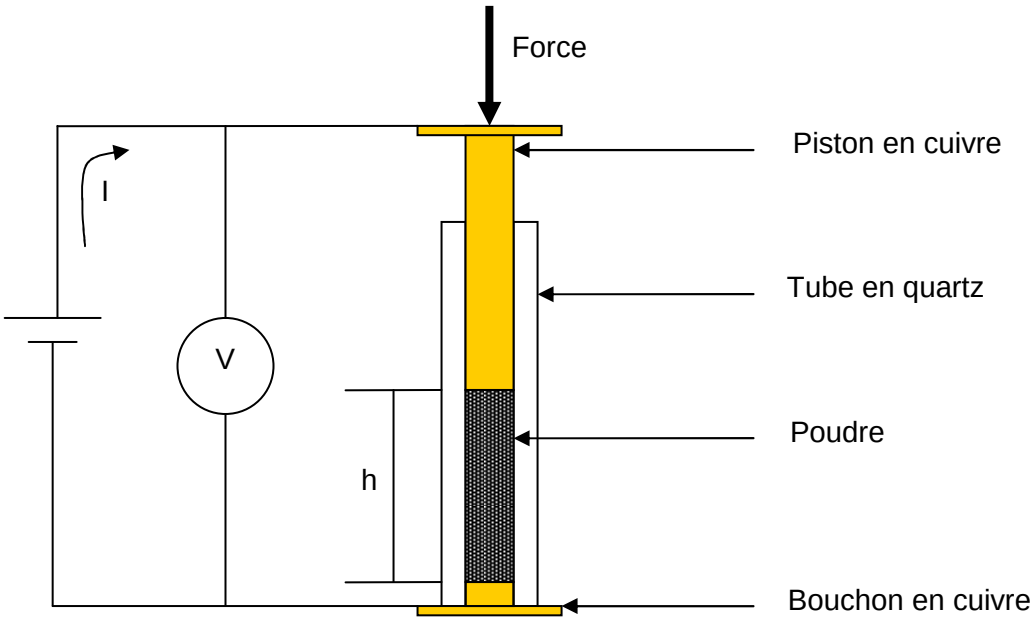


Figure A3.1. Montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité électrique des réducteurs.

A3.2. Résultats des mesures de résistivité électrique

Pour cette étude, nous avons utilisé comme échantillons un graphite, un coke sidérurgique, et les trois semi-cokes industriels, IC1, IC2 et IC3. Ces réducteurs représentent bien la gamme des types différents de carbone qui sont utilisés dans la pratique industrielle. La Figure A3.2 montre la différence de potentiel en fonction du courant électrique pendant la mesure de résistivité, pour les différents réducteurs étudiés. Nous voyons que les échantillons présentent un comportement ohmique. Le Tableau A3.1 présente les valeurs mesurées de la résistivité électrique des différents réducteurs étudiés, en fonction de la taille des grains. Ces résultats sont présentés également sur la Figure A3.3, mais les valeurs ont été normalisées par la résistivité électrique de la granulométrie la plus petite et portées en fonction de la taille moyenne des grains, pour faciliter la lecture. Nous voyons que la résistivité diminue avec l'augmentation de la taille moyenne des grains. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Eidem et al. [3].

Tableau A3.1. Résistivité électrique en fonction de la taille des grains.

Taille (mm)	ρ_{el} (Ωcm)				
	Graphite	Coke	IC1	IC2	IC3
0,2 - 0,3	0,05	0,3	0,64	2,72	32,85
0,3 - 1,0	0,04	0,27	0,58	2,35	10,04
2,5 - 6,3	0,03	0,19	0,25	1,43	-

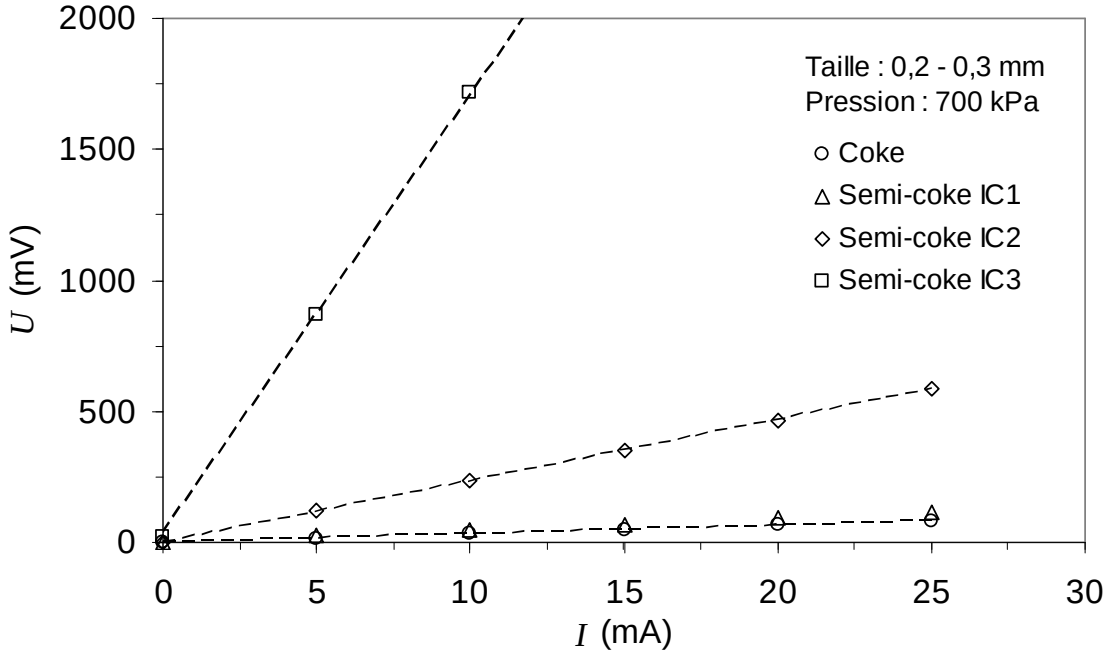


Figure A3.2. Différence de potentiel en fonction du courant électrique.

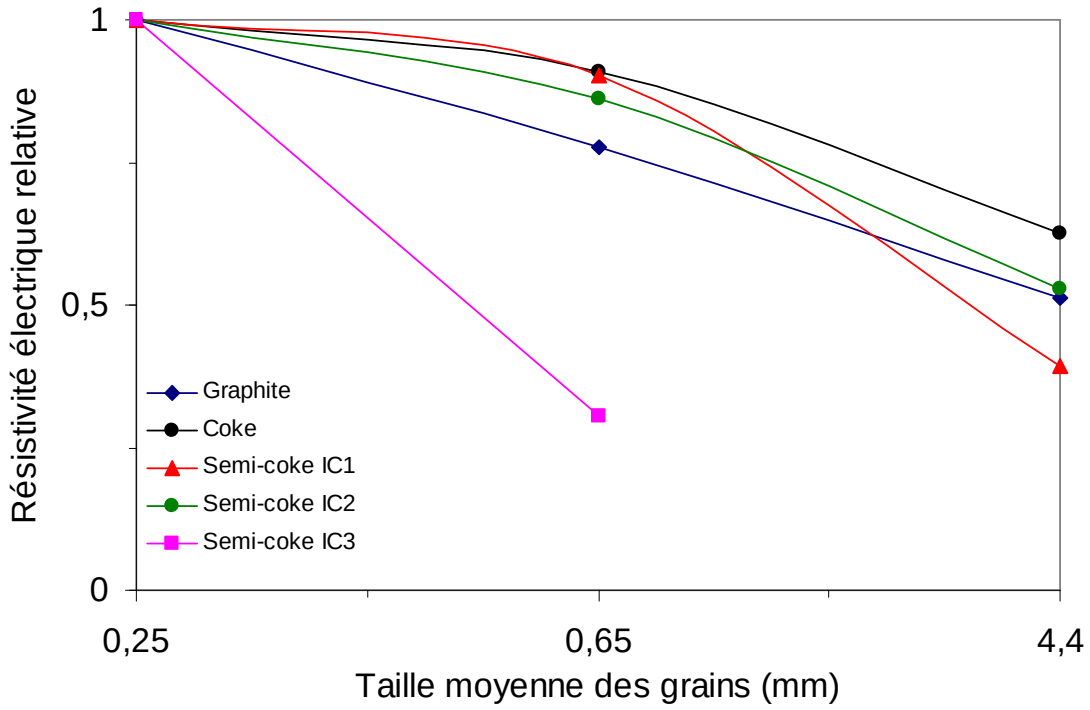


Figure A3.3. Résistivité électrique relative en fonction de la taille moyenne des grains.

La Figure A3.4 montre la relation entre la vitesse de gazéification du réducteur, mesurée à 1100 °C, en fonction de sa résistivité électrique à la température ambiante. Nous voyons que la réactivité au CO_2 augmente avec l'augmentation de la résistivité électrique. La corrélation entre ces deux propriétés est liée au degré d'organisation du carbone présent dans chaque type de réducteur. Le graphite présente un degré d'organisation du carbone très élevé (réseau cristallin), ce qui lui donne une forte conductivité électrique et une faible réactivité au CO_2. Les charbons présentent un réseau macromoléculaire amorphe, ce qui leur confère une faible conductivité électrique et une forte réactivité chimique. La résistivité électrique des cokes, et aussi leur réactivité, sont fonction de la nature des charbons de départ utilisés, du degré et de la température de carbonisation [4-6]. La résistivité électrique et la réactivité du coke diminuent avec l'augmentation de la température de cuisson. Le coke présente un degré de carbonisation plus élevé que ceux des semi-cokes. Nous remarquons également que la réactivité des semi-cokes ne varie presque pas avec la résistivité électrique. Ces semi-cokes sont produits par un procédé spécial de carbonisation à moyenne température (maximale d'environ 800 °C), qui permet de carboniser des grains de charbons non agglutinants, comme les flambants secs, qui sont les moins graphitisables.

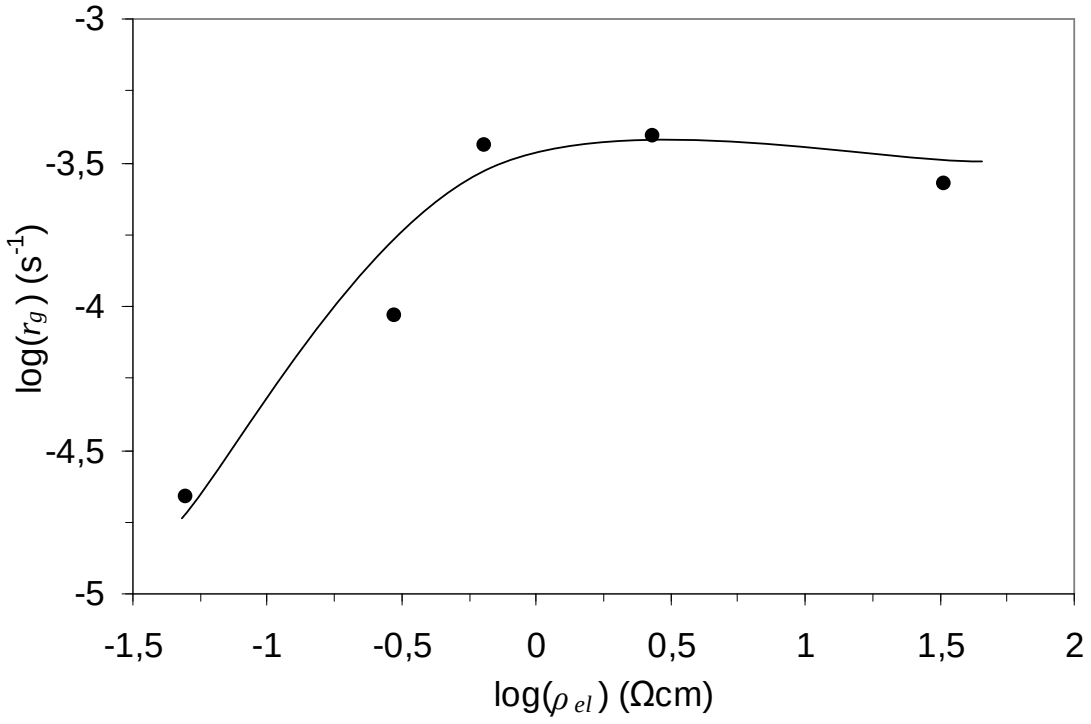


Figure A3.4. Vitesse de gazéification de réducteurs en fonction de la résistivité électrique.

Les réducteurs qui présentent une résistivité électrique élevée donnent généralement des bons résultats quand ils sont utilisés dans le four électrique. Cela paraît logique, car si la résistivité électrique de la charge est trop faible, on est obligé d'écarter les électrodes afin de

conserver l'intensité et la tension d'alimentation. La zone chaude s'étend alors au sein de la charge, ce qui entraîne quelques inconvénients, comme l'augmentation des pertes thermiques.

A3.3. Références bibliographiques

[1] Trifonov, V. M.; Gyulmaliev, A. M.; Gagarin, S. G.; Sultanguzin, I. A. The high-temperature interaction of blast-furnace coke with carbon dioxide. *Solid Fuel Chemistry* **2004,** *38* (2), 15.

[2] Celzard, A.; Mareche, J. F.; Payot, F.; Furdin, G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon* **2002,** *40* (15), 2801-2815.

[3] Eidem, P. A.; Tangstad, M.; Bakken, J. A. Determination of electrical resistivity of dry coke beds. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* **2008,** *39* (1), 7-15.

[4] Loison, R.; Foch, P.; Boyer, A. *Coke: Quality and Production*. 2nd ed.; Butterworth & Co (Publishers) Ltd: Cambridge, **1989**.

[5] Celzard, A.; Mareche, J. F.; Payot, F.; Begin, D.; Furdin, G. Electrical conductivity of anthracites as a function of heat treatment temperature. *Carbon* **2000,** *38* (8), 1207-1215.

[6] Zubkova, V. Study of the mechanism of changes in electrical resistance when heating caking and noncaking coals. *Fuel Processing Technology* **2002,** *77*, 285-291.

Annexe 4. Hétérogénéité des échantillons

Au cours de la thèse, nous avons caractérisé plusieurs cokes provenant de différentes usines de production des alliages de manganèse, à la fois par leur analyse immédiate et par leur réactivité au CO_2, qui a été mesurée à l'aide du test standard *CRI/CSR*, dans le but de réaliser un contrôle de qualité du réducteur utilisé chez Vale. Les résultats sont présentés dans le Tableau A4.1. Les cokes étudiés dans les chapitres précédents sont identifiés par leurs lettres respectives. Certains échantillons ont une granulométrie inférieure à celle exigée par la norme du test *CRI*, ce qui ne nous a pas permis de mesurer leur indice réactivité. Le taux de cendres des cokes analysés varie entre 6,0 et 16,7 %, tandis que leur teneur résiduelle en matières volatiles varie entre 0,5 et 11,0 %. L'indice de réactivité de ces cokes est compris entre 19 et 41 %. Nous constatons alors que les caractéristiques de certains échantillons analysés ne respectent pas la spécification, notamment les cokes 1 et 5. Par exemple, le taux de cendres et la teneur résiduelle en matières volatiles de l'échantillon numéro 1 sont excessivement élevés pour un coke métallurgique, qui contient en moyenne 10 % en cendres et au maximum 2 % en M.V.

L'observation plus attentive de ces échantillons nous a permis de vérifier que les cokes 1 et 5 consistent, en fait, en des mélanges de coke métallurgique avec des différents types de semi-cokes. Les morceaux de différents types de réducteurs faisant partie de ces mélanges ont été identifiés à l'œil nu et ont été séparés à la main. L'aspect macroscopique des semi-cokes trouvés dans l'échantillon numéro 1 sont montrés sur la Figure A4.1.

La fraction massique de coke métallurgique dans cet échantillon a été estimé à seulement 60 %. Pour l'échantillon numéro 5 la fraction massique de coke a été égale à 45 %. Les caractéristiques des semi-cokes sont présentées dans le Tableau A4.2, en comparaison avec celles des cokes. Pour l'échantillon numéro 1 nous distinguons deux types de semi-cokes, selon leur aspect macroscopique et leur porosité : gonflé et dense. Le semi-coke gonflé présente un faible taux de cendres, égal à 6,5 %, avec une teneur résiduelle en matières volatiles qui s'élève à 7 %. Le semi-coke dense présente un taux de cendres et une teneur résiduelle en matières volatiles très élevés, égaux à 20,1 et 15,0 %, respectivement, ce qui nous amène à penser que le charbon de départ à été faiblement carbonisé. Dans l'échantillon numéro 5 nous avons trouvé seulement du semi-coke dense, mais avec un taux de cendres égal à 8,8 % et une teneur résiduelle en matières volatiles égale à 4,5 %.

Tableau A4.1. Caractéristiques des cokes utilisés pour la production de FeMnC.

Coke	Provenance	Usine	Année d'arrivage	*Cendres*	*M.V.*	*C.F.*	*CRI*	*CSR*
				%	%	%	%	%
1	Chine	a	2006	16,7	5,0	78,3	41	57
2	Chine	a	2006	13,0	1,0	86,0	*	*
3	Chine	a	2006	14,0	2,0	84,0	*	*
4 (C)	Chine	b	2006	11,2	0,3	88,5	26	60
5	Chine	c	2007	6,0	11,0	83,0	40	55
6	Chine	a	2007	12,3	1,0	86,7	25	69
7 (D)	HBL	a	2006	8,4	0,5	91,1	29	47
8	HBL	a	2007	9,0	1,0	90,0	36	52
9 (E)	HBL	a	2008	9,5	1,0	89,5	29	63
10	Corus	a	2007	10,9	1,2	87,9	27	64
11 (G)	Pologne	a	2007	9,2	1,0	89,8	38	54
12 (H)	Russie	a	2008	13,4	2,0	84,6	38	48
13	Inconnue	a	2007	12,0	1,0	87,0	*	*
14	Colombie	b	2006	11,0	1,5	87,5	*	*
15 (A)	Colombie	c	2007	11,5	1,5	87,0	20	68
16	Colombie	c	2009	11,3	1,5	87,2	19	68
17	Brésil	c	2009	14,4	1,7	83,9	34	29
Spécification de la société			2005	<12	<2	>86	~40	-

* granulométrie de l'échantillon est inférieure à celle stipulée par le test (19,0 – 22,4 mm)
C.F. = 100- M.V.- cendres (carbone fixe)

Tableau. A4.2. Caractéristiques des semi-cokes trouvés dans les mélanges.

Échantillon	Type de carbone	*Cendres*	*M.V.*	*C.F.*	*Porosité*	*CRI*	*CSR*
		%	%	%	%	%	%
1 (B)	coke	11,2	2,0	86,8	37	24	57
1 (MC1)	Semi-coke gonflé	6,5	7,0	86,5	59	52	37
1 (MC2)	Semi-coke dense	20,1	15,0	64,9	17	36	34
5 (F)	coke	11,1	2,0	86,9	33	30	65
5 (MC3)	Semi-coke dense	8,8	4,5	86,7	11	41	45

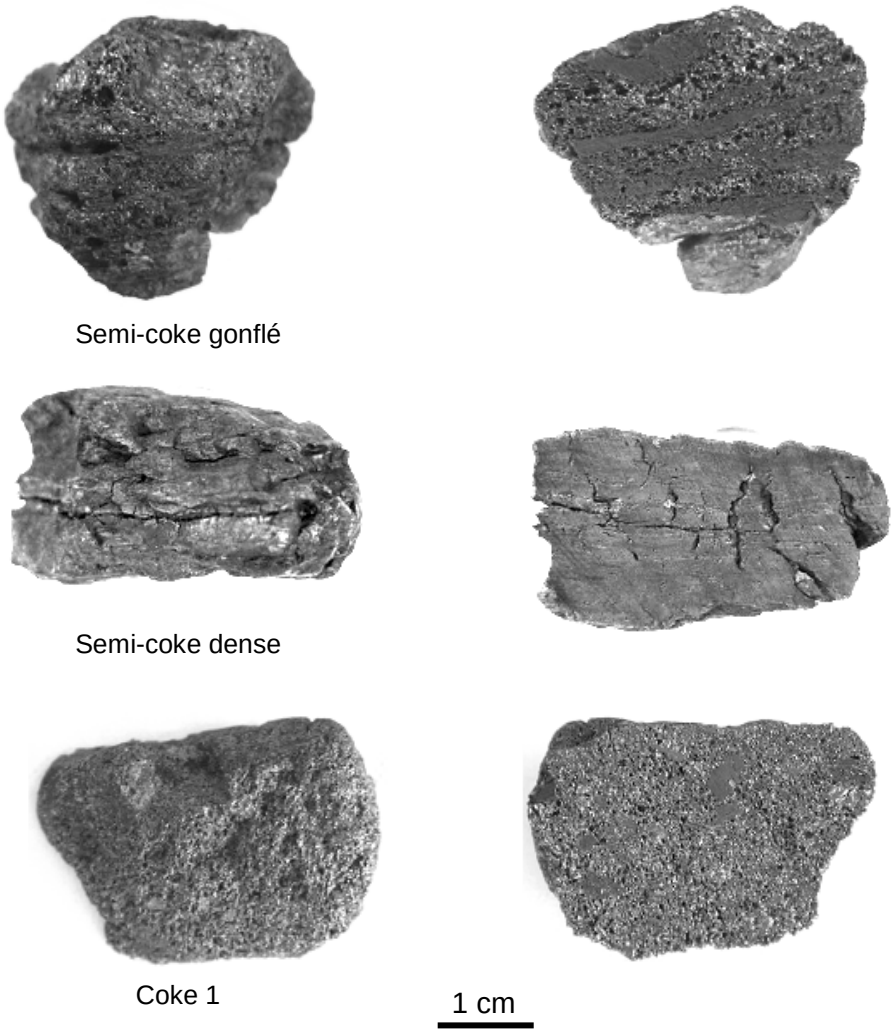


Figure A4.1. Aspects macroscopiques des semi-cokes trouvés dans l'échantillon du coke 1. Colonne de gauche : surface externe ; colonne de droite : section droite.

A4.1. Mesure de l'indice de réactivité des semi-cokes

Nous remarquons également que dans les mélanges la réactivité des semi-cokes est supérieure à celle des cokes, comme nous le montre leur *CRI*. Cet indice est calculé par la différence entre la masse de l'échantillon avant et après le test. Comme le coke métallurgique présente une teneur résiduelle en matières volatiles très faible (< 2 %), cette différence correspond à environ la perte de masse due à la réaction de Boudouard. Pourtant, les semi-cokes ont une teneur résiduelle en matières volatiles élevées, comme nous montre leur analyse immédiate et la Figure A4.2.

Donc, nous avons tenu compte de cette caractéristique lors du calcul de l'indice de réactivité pour ces types de carbone. Leurs courbes de perte de masse pendant la gazéification nous ont permis de connaître la valeur exacte de perte de poids due à la réaction pour chaque échantillon.

Les cokes sont généralement carbonisés à des températures plus élevées et pour une période de temps plus longue que celles des semi-cokes, ce qui donne à ces derniers une teneur résiduelles en matières volatiles plus élevées. Regardons maintenant la spécification du coke, présentée au Tableau A4.1, qui donne les caractéristiques du réducteur requises par les usines. Elle mentionne un *CRI* = 40 %. Or les cokes trouvés dans les mélanges présentent des indices de réactivité plus faibles, égaux à 24 et 30 %, pour le coke 1 et 5, respectivement. Le *CRI* des semi-cokes varie entre 36 et 41 %. Cela nous amène à croire que ces types de carbone ont été mélangés au coke pour augmenter la réactivité du lot et ainsi atteindre la spécification.

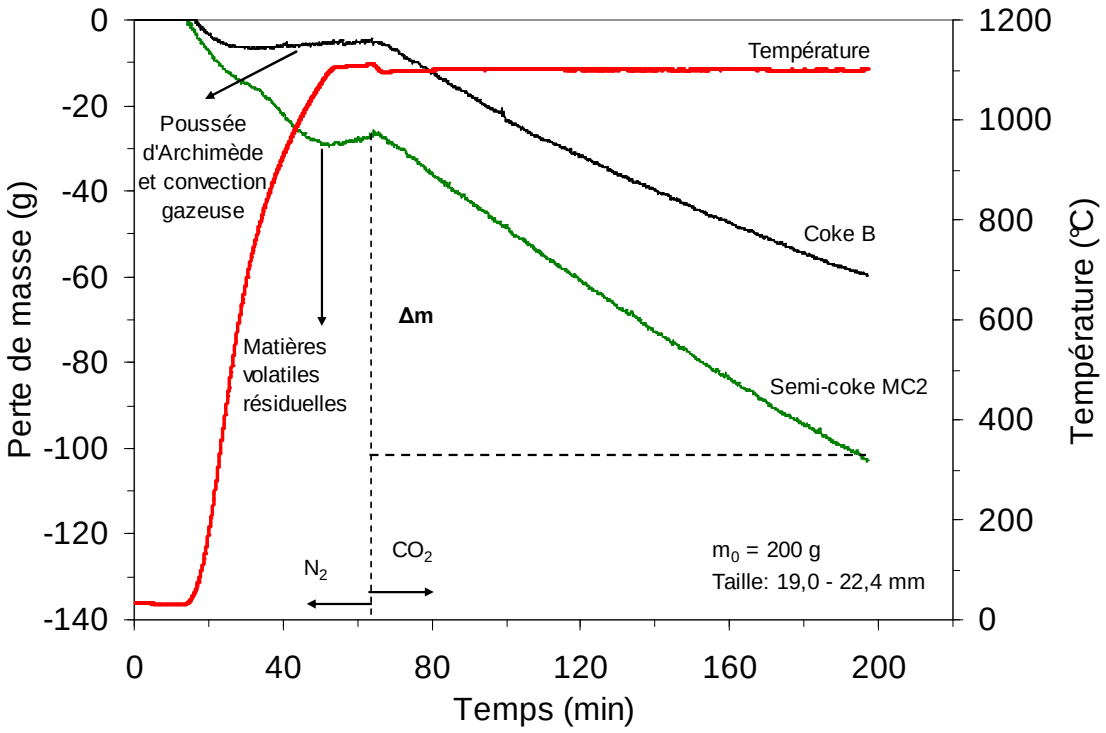


Figure A4.2. Courbes de perte de masse obtenues lors des tests standards *CRI/CSR*.